E. BERAL
M. ZAPAN

CHIMIE ORGANICĂ

C H I M I E
ORGANICĂ

EDITH BERAL
MIHAI ZAPAN

CHIMIE ORGANICĂ

Ediția a patra

Revăzută și completată


Editura tehnică
București—1969

Cartea „Chimie organică" cuprinde o expunere completă a capitolelor de chimie organică.

În prima parte, materialul conține noțiunile de bază în legătură cu compoziția și structura substanțelor organice. În partea a doua se tratează despre hidrocarburi; de asemenea se dau noțiuni despre petrol și prelucrarea acestuia. Următoarele părți conțin descrierea combinațiilor organice cu grupe funcționale identice (derivați halogenați, alcooli, fenoli, aldehide, cetone, acizi carboxilici etc.), cum și a combinațiilor organice cu grupe funcționale diferite, respectiv cu funcțiuni mixte (halogeno-acizi, acizi-fenoli, hidrați de carbon, amino-acizi etc.).

În ultimele părți se descriu compușii cu schelet poliizoprenic, combinațiile heterociclice și alcaloizii.

În lucrare se insistă asupra celor mai importante procese industriale și se subliniază metodele de preparare care au aplicații în țara noastră. În special se insistă asupra acelor capitole care tratează despre produsele cu importanță tehnico-economică, în lumina documentelor de partid și de guvern, cum sînt: materiale plastice, cauciuc sintetic, antibiotice, antidăunători, coloranți etc.

Cartea se adresează cadrelor din industriile chimice pentru înțelegerea și însușirea materialului din lucrările de tehnologie organică, dar poate fi folosită și de candidații la examenele de bacalaureat și de admitere în învățămîntul superior, cum și de studenții facultăților nechimice.

Prof. dr. docent ION ZUGRĂVESCU
membru corespondent al Academiei R.S.R.
Control științific:

PREFAȚĂ LA EDIȚIA A PATRA

În ultimii ani s-a înregistrat o dezvoltare considerabilă a chimiei și industriei chimice organice, dezvoltare ce continuă să se accentueze, ca urmare a influenței teoriei, metodelor, reacțiilor și materiilor prime recent descoperite, cum și a unor realizări cu totul noi. În această dezvoltare se desprind unele tendințe.

O tendință caracteristică epocii moderne constă în aplicarea fizicii teoretice și a mecanicii cuantice în teoria structurii compușilor organici; utilitatea acestor considerente teoretice capătă o importanță din ce în ce mai mare.

O altă tendință, tot atît de importantă, este aplicarea unor metode și instrumente de fizică în determinările obținute în chimia organică. Trebuie menționat în acest sens determinările spectrografice în infraroșu, Raman, de masă, de rezonanță magnetică nucleară și de spin, determinările prin cromatografie, în special în fază gazoasă, analiza cu ajutorul razelor X etc. Aplicarea trasorilor radioactivi s-a dovedit deosebit de utilă la lămurirea mecanismelor unor reacții chimice.

Folosirea unor noi materii prime reprezintă de asemenea o tendință care influențează în mod esențial direcția de dezvoltare a chimiei organice moderne. Pe cînd în trecut sursele clasice de materii prime organice au fost produși provenind din regnul vegetal sau animal și cărbunele, în ultimele decenii, în special după cel de-al doilea război mondial, produși petrochimici ocupă un loc preponderent în baza de materii prime organice.

Această evoluție a condus atît la noi procese de sinteză cum și la sinteza unor noi produse; legat de aceasta, capacități de producție din ce în ce mai mari, progrese în ingineria chimică, unele raționalizări etc. au realizat cheltuieli de producție scăzute.

Un rol deosebit de important în această evoluție a avut și are cercetarea științifică.

Țara noastră, deosebit de bogată în materii prime organice și mai ales petrochimice, a înregistrat în ultimii ani o dezvoltare ascendentă a sectoarelor din această ramură a chimiei, dezvoltare care s-a manifestat în special în domenii ca: materiale plastice, fire și fibre sintetice, cauciuc, antidăunători, medicamente, coloranți, detergenți și altele.

Ca factor de bază, care nu trebuie neglijat, pentru îndeplinirea unei asemenea evoluții este contribuția activității celor antrenați în rezolvarea problemelor respective, începînd de la cercetarea științifică a procesului pînă la realizarea produsului finit, în condiții economice optime. De aceea, în fața tuturor

cercetătorilor, proiectanților, cum și a inginerilor, tehnicienilor și operatorilor din producție, stă obligația unei bune pregătiri profesionale și a unei permanente informări asupra problemelor actuale de știință și tehnică.

Dezvoltarea vertiginoasă din ramurile științei ridică însă probleme cu privire la diferențierea esențialului de neesențial, pentru a se putea selecționa din imensitatea de noțiuni acumulate numai acelea de primă importanță. Această obligativitate se oglindește nu numai la predarea cursurilor la toate nivelele, ci și la elaborarea lucrărilor de documentare auxiliare, necesare completării sau actualizării cunoștințelor în lumina progresului științific și tehnic.

Lucrarea de față este elaborată în spiritul acestor tendințe. Ea reprezintă o privire de ansamblu asupra chimiei organice, cuprinzînd chimia compușilor organici în contextul problemelor teoretice și aplicative esențiale.

În primele capitole ale lucrării sînt prezentate, în mod succint, noțiuni de compoziție, structură și proprietățile combinațiilor organice necesare interpretării teoretice din capitolele de chimie descriptivă. Urmează apoi expunerea materialului după linia logică a clasificării combinațiilor organice pe funcțiuni, tratîndu-se în ordine funcțiunile simple și multiple cu halogeni, oxigen, sulf, azot, metale, apoi funcțiunile mixte, compuși heterociclici etc.

Spre deosebire de ediția anterioară, partea lucrării cu privire la compoziția, structura și proprietățile substanțelor organice a fost extinsă, prin introducerea unor capitole noi ca : spectrele moleculelor, proprietățile magnetice ale moleculelor, tipuri de reacții organice, teoria acizilor și bazelor. La partea descriptivă a lucrării s-a căutat să se introducă și cele mai importante noțiuni aparținînd domeniilor de extensiune ale chimiei organice, cum ar fi chimia macromoleculară, biochimia și tehnologia organică. Sînt descrise, astfel, cele mai importante procese tehnologice, formarea, proprietățile și utilizările polimerilor, precum și rolul anumitor produși naturali (enzime, vitamine, hormoni) în cadrul proceselor biochimice ce au loc în organismele vii. Ținînd seamă de principalele direcții de dezvoltare a industriei noastre chimice, în lucrare s-au introdus scurte capitole noi despre antidăunători, detergenți etc. Considerăm că tratarea celor mai principale noțiuni din domeniile anexe chimiei organice sînt necesare pentru înțelegerea justă a importanței chimiei organice și deschide cititorului un orizont mai larg pentru informare multilaterală.

La prezentarea compușilor chimici s-a căutat să se respecte nomenclatura internațională.

Cartea se adresează cadrelor tehnice din producție. Ea poate fi utilă studenților din facultățile unde științele chimice nu formează disciplina principală și studenților de la institutele pedagogice și facultățile de subingineri. De asemenea poate folosi pentru consultare și orientare, candidaților care se pregătesc pentru intrarea în facultățile de chimie ale universităților și institutelor politehnice, profesorilor de la liceele de specialitate, precum și tuturor celor care doresc să-și actualizeze cunoștințele de chimie organică modernă.

Autorii

CUPRINS

PARTEA ÎNTÎI

COMPOZIŢIA, STRUCTURA ŞI PROPRIETĂŢILE SUBSTANŢELOR ORGANICE

PARTEA A DOUA

HIDROCARBURI

PARTEA A TREIA

COMBINAȚII ORGANICE CU GRUPE FUNCȚIONALE IDENTICE
(FUNCȚIUNI SIMPLE ȘI MULTIPLE)

PARTEA A PATRA

COMBINAŢII ORGANICE CU GRUPE FUNCŢIONALE DIFERITE (FUNCŢIUNI MIXTE)

PARTEA A CINCEA

COMPUŞI CU SCHELET POLIIZOPRENIC

PARTEA A ŞASEA

COMBINAŢII HETEROCICLICE

PARȚEA A ȘAPTEA

ALCALOIZI

PARTEA ÎNTÎI

COMPOZIȚIA, STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE SUBSTANȚELOR ORGANICE

INTRODUCERE

Obiectul și importanța chimiei organice. Încă din antichitate se cunoșteau numeroase substanțe organice, chiar dacă nu erau în stare pură. Astfel, fenicienii și egiptenii extrăgeau din plante și animale diferite materii colorante, ca indigoul și purpura; de asemenea foloseau felurite balsamuri, parfumuri și otrăvuri. Galii, germanii și romanii preparau din miere, prin fermentație, o băutură alcoolică, — hidromelul, — o varietate de vin, iar din orz, o varietate de bere. Multe substanțe necesare pentru satisfacerea nevoilor practice ale oamenilor, cum sînt grăsimile, uleiurile, zahărul, amidonul, erau întrebuințate de popoarele vechi. Oțetirea vinului nu a rămas nici ea neobservată de popoarele antice. De aceea, acidul acetic a fost cunoscut cu sute de ani înaintea altor acizi organici descoperiți în secolul al XVI-lea, ca: acidul benzoic și acidul succinic, după care au urmat, în cursul secolului al XVIII-lea, acidul tartric, acidul oxalic, acidul citric, acidul malic etc.

În decurs de secole, numărul substanțelor extrase și preparate s-a mărit considerabil, iar proprietățile acestora au început să fie cercetate. Cum, însă, aceste substanțe nu au fost obținute în stare pură, ele nu prezentau totdeauna aceleași proprietăți, ceea ce a condus la concepții eronate asupra identității și proprietăților lor.

Dar, cu tot numărul mare de produși chimici izolați, nu s-a făcut nici o diferențiere între substanțe organice și anorganice. Prima clasificare mai logică a substanțelor apare abia la sfîrșitul secolului al XVII-lea cînd s-a luat drept criteriu de clasificare proveniența substanțelor: vegetală, animală, minerală. Cu toate că această clasificare nu avea o bază științifică, — de exemplu, carbonatul de potasiu, găsindu-se în cenușa plantelor, era considerat de proveniență vegetală, sau fosfatul de calciu, existînd în oase, era considerat din regnul animal —, ea aducea totuși, în oarecare măsură, o orientare în studiul substanțelor.

În cursul secolului al VIII-lea, o dată cu creșterea numărului descoperirilor de noi combinații chimice, s-a aprofundat mult studiul compoziției și comportării produșilor chimici. În modul acesta s-a constatat că, între substanțele de origine vegetală și cele de origine animală nu există o deosebire principală în privința compoziției și comportării generale. Astfel, *A. L. Lavoisier*, cercetînd compoziția acestor substanțe, a observat că ele conțin totdeauna carbon, hidrogen și oxigen, uneori azot și fosfor și foarte rar alte elemente.

Această constatare a fost reluată de *J. J. Berzelius*, după care faptul că în compoziția substanțelor provenite din regnul animal și din regnul vegetal intră numai aceleași cîteva elemente, constituie o diferențiere a acestor substanțe de acele provenite din regnul mineral.

Ca urmare, clasificarea substanțelor s-a redus la două categorii: ***substanțe** organice*, cele provenite din organismele viețuitoarelor (vegetale sau animale), și *substanțe anorganice*, cele de proveniență minerală.

Dar acesta nu a fost criteriul fundamental după care Berzelius a deosebit cele două categorii de substanțe. Deoarece toate încercările făcute pînă atunci în vederea reproducerii în laborator a substanțelor existente în plante și în animale au fost infructuoase, a apărut concepția potrivit căreia combinațiile rezultate din plante și din animale s-ar forma sub acțiunea unei forțe speciale, numită *forță vitală*, și că legile chimice care acționează în lumea minerală nu ar fi valabile pentru organismele vii. De îndată ce viața se stinge, „forța vitală" încetează de a acționa, iar materia rămîne dependentă numai de legile fizice și chimice care guvernează clasa substanțele minerale. De aceea ar fi imposibil ca, folosind metodele cunoscute ale chimiei anorganice, să se reproducă în laborator substanțe existente în organismele vegetale și animale. Potrivit acestei concepții, Berzelius a definit chimia organică drept „*chimia substanțelor vegetale și animale sau a substanțelor care se formează sub influența forței vitale*".

Concepția vitalistă s-a dovedit a fi greșită atunci cînd s-a reușit să se prepare în laborator, prin sinteză, folosind metodele chimiei anorganice, substanțe produse de celule vii. Încă în 1824, *F. Wöhler*, un elev al lui Berzelius, a preparat pentru prima dată un acid organic, mult răspîndit în plante, și anume acidul oxalic; această descoperire nu a fost însă luată în seamă. Cu patru ani mai tîrziu, în 1828, tot Wöhler, căutînd să prepare cianatul de amoniu, o substanță anorganică, a obținut ureea, substanță organică care se extrăgea pînă atunci numai din urină. Această sinteză, care a zdruncinat puternic concepția vitalistă, se poate spune că reprezintă actul de naștere al chimiei organice moderne și are o deosebită importanță pentru dezvoltarea ulterioară a chimiei organice.

În anii următori, realizarea unui număr din ce în ce mai mare de sinteze organice a contribuit la dovedirea lipsei de temei a concepției vitaliste. Se menționează sinteza acidului acetic din cărbune, sulf, clor și apă, realizată de *H. Kolbe*, în 1845, căreia îi urmează în scurt timp sintezele altor acizi organici, cum sînt acelea ale acidului tartric, acidului citric, acidului malic etc. *M. Berthelot*, în 1854, prepară în laborator substanțe organice din clasa grăsimilor și, în 1862, realizează sinteza acetilenei trecînd un curent de hidrogen printr-un arc electric cu electrozi de cărbune.

În decursul anilor, sinteza organică a devenit un mijloc curent, nu numai pentru prepararea unui mare număr de substanțe organice ce se obțineau din plante și din animale, ci și pentru obținerea unor substanțe care nu se găsesc în natură, dar sînt asemănătoare substanțelor de origine organică. Toate aceste substanțe conțin în compoziția lor carbon.

Deși nenumăratele sinteze efectuate în chimia organică au dovedit că substanțele organice urmează aceleași legi fizice și chimice ca și substanțele anorganice, totuși s-a menținut diferențierea între chimia organică și chimia anorganică, diferențiere bazată însă pe un criteriu analitic, și anume : datorită faptului că în toate combinațiile organice există elementul carbon, s-a definit chimia organică drept *chimia combinațiilor carbonului*, pe cînd chimia anorganică drept chimia combinațiilor tuturor celorlalte elemente (*L. Gmelin*, 1848, *A. Kekulé*, 1851).

Studierea combinațiilor carbonului separat de combinațiile celorlalte elemente a fost necesară și din motive metodologice; numărul acestor combinații este cu mult mai mare decît numărul combinațiilor tuturor celorlalte elemente (aproape 2 000 000 față de circa 50 000).

Existența unui număr atît de mare de combinații organice este o consecință a proprietății atomului de carbon de a se uni cu el însuși, formînd lanțuri sau inele cu un număr mare de atomi, proprietate pe care nu o au în această măsură celelalte elemente. Siliciul, care se găsește în aceeași grupă a sistemului periodic, azotul sau borul, vecinii lui din aceeași perioadă, chiar dacă pot forma combinații cu atomi înlănțuiți, numărul acestor atomi este însă mic.

Clasificarea combinațiilor chimice în organice și anorganice, după prezența sau lipsa carbonului în compoziție, prezintă și ea unele neajunsuri; există unele combinații ale carbonului, cum sînt oxizii de carbon, acidul carbonic și carbonații, care sînt studiate în cadrul chimiei anorganice, pe cînd alte combinații ale acestui element, îndeosebi acele cu hidrogenul — hidrurile de carbon sau hidrocarburile — sînt combinații tipic organice.

Luînd în considerare faptul că hidrocarburile par a fi combinațiile de bază ale chimiei organice și că celelalte substanțe organice pot fi con-

siderate ca derivate ale hidrocarburilor, *K. Schorlemmer* (1889) definește *chimia organică drept chimia hidrocarburilor și a derivaților lor.*

Deși nici această definiție nu este cea mai perfectă, ea se apropie cel mai mult de realitate. De altfel nu se poate da o definiție riguroasă pentru chimia organică care să o deosebească esențial de chimia anorganică, deoarece între ele nu există o delimitare strictă, ci, dimpotrivă anumite contingențe, ca de altfel între toate științele naturii. Totuși, definiția dată de Schorlemmer ajută la o bună înțelegere a domeniilor fiecărei din aceste ramuri ale științei chimiei.

Chimia organică în industria și economia țării. Chimia este un factor important în dezvoltarea industriei și economiei țării. Cerințele mereu crescînde ale diferitelor industrii, cît și ale agronomiei, medicinii, biologiei etc., sînt elemente importante pentru dezvoltarea industriei chimice, după cum produsele industriei chimice contribuie în mare măsură la dezvoltarea multor sectoare ale economiei și industriei țării. Un rol esențial în acest proces multilateral îi revine chimiei organice.

Necesitatea unor cantități mereu crescînde de combustibil pentru motoare cu explozie, lubrifianți etc. a ridicat problema înlocuirii carburanților obișnuiți cu carburanți de sinteză, adică obținuți din alte materii prime decît petrolul. Cerințele din ce în ce mai mari de materiale de construcție în diferite sectoare ale tehnicii au pus problema înlocuirii metalelor și a lemnului cu alte materiale mai accesibile; așa s-a dezvoltat fabricarea materialelor plastice. O mare parte din aceste materiale plastice a început să fie utilizată, în cantități din ce în ce mai mari, ca fibre textile, a căror calitate întrece în multe cazuri calitatea fibrelor naturale. Coloranții, care în vechime se extrăgeau din plante, se fabrică astăzi pe cale de sinteză, într-o mare varietate de culori și nuanțe. Multe dintre produsele folosite pentru combaterea dăunătorilor din agricultură și pentru fabricarea stimulatorilor de creștere a plantelor sînt rezultatul unor îndelungate cercetări făcute în laboratoarele de chimie organică. Sinteza organică a pus la dispoziția oamenilor medicamente eficace pentru combaterea unor boli periculoase și răspîndite, cum sînt: tuberculoza, sifilisul, malaria etc., contribuind prin aceasta la apărarea sănătății poporului. Obținerea vitaminelor, sulfamidelor și antibioticelor (substanțe care opresc dezvoltarea microbilor) reprezintă alte noi succese ale chimiei organice. Astăzi aproape nu există domeniu de activitate în practica industrială la care chimia organică să nu participe.

La noi în țară, dezvoltarea industriei chimice, mai ales a celei organice de sinteză, este relativ recentă; ea este o creație a construcției socialiste. Avînd asigurate condiții favorabile de dezvoltare, bază de materii prime și cadre de specialiști, ea progresează în ritm accelerat.

LEGĂTURI CHIMICE ÎN CHIMIA ORGANICĂ

Cînd valenţele substanţelor au început să fie cunoscute, legăturile între atomi au fost reprezentate prin liniuţe, reprezentare care s-a extins din ce în ce mai mult. Cunoştinţe asupra naturii legăturilor dintre atomii din molecule au fost posibile, însă, numai după ce a fost cunoscută structura atomului.

La baza *teoriei electronice a legăturilor chimice* stă principiul că transformările chimice ale atomilor sînt datorite tendinţei acestora de a-şi modifica stratul exterior de electroni, astfel încît să dobîndească configuraţie de gaz rar (de octet), foarte stabilă.

După modul cum se realizează configuraţia de gaz rar se deosebesc: *legătura electrovalentă* şi *legătura covalentă* [1]).

Legătura electrovalentă sau *ionică* constă în atracţia electrostatică între doi ioni cu sarcini de semn opus, rezultaţi printr-un transfer de electroni de la un atom la celălalt.

Legătura covalentă se formează între doi atomi prin participarea (punerea în comun) a doi electroni. Perechea de electroni poate proveni fie de la fiecare din cei doi atomi (*legătura covalentă propriu-zisă*), fie numai de la un singur atom, cînd acesta posedă o pereche de electroni neparticipanţi (*legătura coordinativă* sau *dipolară*).

Legătura electrovalentă apare la foarte multe combinaţii anorganice, dar rar în cazul combinaţiilor organice.

Legătura covalentă este caracteristică combinaţiilor organice. După cum se ştie, combinaţiile organice conţin în molecule hidrogen şi carbon, elemente care manifestă o tendinţă redusă să formeze ioni.

Hidrogenul avînd afinitate slabă pentru electron, se găseşte sub formă de ioni negativi în puţine combinaţii (în hidruri metalice). Ionul de hidrură, H^- (un proton cu doi electroni) rezultă în urma completării stratului *K* cu un electron.

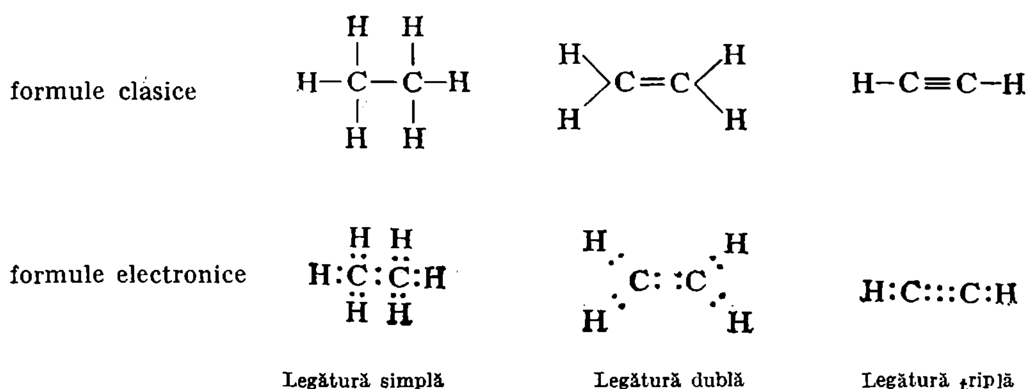
Ionul pozitiv de hidrogen, protonul, H^+, nu se întîlneşte în stare liberă. Fiind un nucleu fără electroni, el are o sarcină mare concentrată într-un volum mic. Protonul, cu orice ion negativ formează uşor o legătură covalentă; cu molecule ale căror atomi conţin perechi de electroni neparticipanţi, formează combinaţii coordinative. Astfel, se ştie că în soluţii apoase nu există ioni de hidrogen, ci ioni de hidroniu, $[H_3O]^+$[2]).

Carbonul se întîlneşte sub formă de ion negativ, C^{4-}, numai în două combinaţii, şi anume în carbura de aluminiu, C_3Al_4, şi carbura de beriliu, CBe_2. Nu se cunosc pînă acum combinaţii care să conţină ioni pozitivi de carbon, C^{4+}. Asemenea ioni ar fi formaţi dintr-un nucleu cu şase sarcini pozitive şi un înveliş electronic format numai din doi electroni în

[1]) V. „Legături chimice" în „Chimia anorganică" de aceiaşi autori.
[2]). V. „Legătura coordinativă" din „Chimia anorganică" de aceiaşi autori.

stratul K, deci o sarcină pozitivă relativ mare şi un volum mic, structură care favorizează formare de covalenţe.

Legăturile chimice se simbolizează în formulele electronice prin puncte, care reprezintă electronii stratului de valenţă al atomilor. Astfel legătura covalentă simplă se reprezintă printr-o pereche de puncte, legătura dublă prin două perechi de puncte, legătura triplă prin trei perechi de puncte. Ele corespund liniuţelor de valenţă folosite în formulele clasice :



După aceste formule electronice, încă foarte uzuale, s-ar părea că legăturile duble şi triple sînt formate din perechi identice de electroni. Cînd însă s-a dezvoltat teoria modernă a legăturilor chimice, s-a constatat că, în dubla legătură cele două perechi de electroni nu sînt identice, după cum în tripla legătură, o pereche de electroni nu este identică cu celelalte două perechi.

Dezvoltarea acestei noi teorii a devenit posibilă prin aplicarea mecanicii cuantice la explicarea legăturii covalente.

Orbitali. Mecanica cuantică se bazează pe principiul că particulele elementare, cum sînt, de exemplu, electronii, au caracter atît de particule cît şi de unde, dualism care poate fi exprimat prin *relaţia lui L. de Broglie* (1924) :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

în care λ este lungimea de undă corespunzînd particulei de masă m şi cu viteza v, iar h—*constanta lui Planck.*

În relaţia de mai sus se observă că pentru particule la care masa m este relativ mare, lungimea de undă devine atît de mică, încît practic pierde o semnificaţie fizică. Cînd masa m este însă foarte mică, — cazul electronului —, lungimea de undă intră în cadrul posibilităţilor de precizare. Mişcarea electronului pe orbită în jurul nucleului generează un fenomen ondulatoriu, caracterizat prin apariţia unei unde staţionare tridimensionale, care defineşte însuşi *orbitalul atomic.* Acesta este punctul de vedere nou, întrodus de mecanica ondulatorie, deosebit de modelul atomic al lui Bohr, care privea electronul numai sub aspectul de particulă şi, deci,

toate procesele ca rezultatul mişcării unei particule electrice negative în jurul nucleului pozitiv al atomului.

Ca urmare a acestui nou mod de interpretare ecuaţiile clasice de mişcare sînt înlocuite prin *ecuaţia de undă a lui F. Schrödinger* (1926) :

$$\frac{\delta^2\psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2\psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2\psi}{\delta z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_{tot} - E_{pot})\,\psi = 0$$

în care ψ reprezintă amplitudinea undei electronice pentru un punct de coordonate (x, y, z) ; E_{tot} — energia totală, iar E_{pot} — energia potenţială a electronului. Prin rezolvarea ecuaţiei de undă prin intergrare, se obţine *funcţia de undă* Ψ ; însă pentru a calcula pe Ψ, termenul E_{tot} trebuie să aibă anumite valori, numite *valori proprii.*

Deoarece valorile permise pentru energie in ecuaţia lui Schrödinger sînt echivalentul nivelelor de energie ale electronilor, reprezentate prin orbitele din relaţia lui Bohr, înseamnă că funcţiile de undă corespunzătoare sînt echivalentul în mecanica ondulatorie a orbitelor electronice din teoria clasică. De aceea, funcţia de undă Ψ, denumită *funcţie proprie*, se numeşte şi *funcţie de undă orbitală* sau *orbital.* Prin urmare, un orbital este o funcţie de undă dedusă din ecuaţia lui Schrödinger pentru un anumit număr cuantic n şi o valoare a energiei totale, E, corespunzătoare.

Sensul fizic al funcţiei de undă a fost stabilit pe baza corespondenţei între reprezentările corpusculare şi ondulatorii. Astfel, se ştie că, din punct de vedere corpuscular, intensitatea unui fascicul electronic este o mărime proporţională cu densitatea fasciculului, respectiv cu numărul de electroni într-un centimetru cub ; din punct de vedere ondulatoriu, ea este proporţională cu Ψ^2 sau, mai exact, cu pătratul modulului funcţiei de undă, $|\Psi|^2$. Ca urmare, valoarea $|\Psi|^2$ capătă semnificaţia unei densităţi. Înmulţind pe $|\Psi|^2$ cu sarcina electronului, e, şi cu elementul de volum, dV, se obţine expresia sarcinii acestui element de volum : $e|\Psi|^2dV$.

Deoarece, conform *principiului nedeterminării*, stabilit de *Heisenberg* (1927) [1], nu se pot determina simultan poziţia geometrică a electronului şi impulsul său ($p = mv$), rezultă că cu cît este mai precis determinat impulsul sau energia electronului, cu atît mai puţin precis poate fi determinată poziţia lui. Cum însă energia electronului în starea staţionară a atomului este fixată precis, rezultă imposibilitatea determinării exacte a traiectorii sale ; de aceea, pentru electron se pot stabili numai *relaţii de probabilitate statistică.* În interpretarea corespunzătoare mecanicii cuantice şi interpretării statistice, probabilistice, a proceselor fizice, mărimea $|\Psi|^2dV$ reprezintă *probabilitatea* de a găsi electronul într-un anumit element de volum dV. De aceea, calculînd mărimea $|\Psi|^2$ din ecuaţia de undă, se poate determina numai probabilitatea de a găsi electronul într-un punct al spaţiului. Electronul va putea fi găsit în diferite locuri din spaţiu cu probabilitatea determinată de fnncţia Ψ. Pentru

[1]) V. ,,Structura atomului'' din ,,Chimia anorganică'' de aceiaşi autori.

electron, valoarea lui $|\Psi|^2$ la un punct dat în spaţiu este interpretată ca *densitatea sarcinii* la acel punct. În locul unde probabilitatea întîlnirii electronului într-un punct în spaţiu este maximă, densitatea sarcinii este maximă. De aceea, electronul poate fi considerat extins într-un nor de electricitate negativă, — *un nor electronic* —, a cărui densitate variază din loc în loc. De exemplu, în cazul electronului din atomul de hidrogen în starea fundamentală, funcţia Ψ are simetrie sferică, iar probabilitatea prezenţei electronului, $|\Psi|^2$, (numită adesea *densitatea probabilităţii*) este aceeaşi pe toată suprafaţa unei sfere care are nucleul în centru.

În modelele practice, orbitalii sînt consideraţi limitaţi prin suprafeţe de aceeaşi densitate electronică, astfel încît în interiorul acestei limitări să existe posibilitatea existenţei unei mari densităţi electronice, respectiv o mare probabilitate de a întîlni electronul. Aşa se explică forma anumită pe care o au orbitalii în reprezentarea modelară.

Orice funcţie de undă (orbital) este identificată prin trei numere cuantice : n, l şi m :

— *numărul cuantic principal*, n, determină nivelele principale de energie din atom ; el poate avea valorile 1,2,3,..., ∞ ;

— *numărul cuantic azimutal*, l, indică simetria spaţială a orbitalilor respectivi ; el poate avea valorile : 0,1,2,..., n-1, orbitalii respectivi denumindu-se orbitali s, p, d, f (iar electronii care ocupă asemenea orbitali, electroni s, p, d, f) ;

— *numărul cuantic magnetic*, m, se datoreşte momentului magnetic al electronului ce ocupă un orbital ; el poate avea valori funcţie de numărul cuantic azimutal, şi anume toate numere întregi între $-l$ şi $+l$, inclusiv zero.

Orbitalii cu acelaşi număr cuantic principal, n, formează un strat Fiecare strat poate fi alcătuit din n^2 orbitali ; aceştia se deosebesc prin distribuţia lor spaţială.

Electronii care ocupă un orbital sînt caracterizaţi prin patru numere cuantice, şi anume atît de cele trei numere cuantice care identifică orbitalul (numărul cuantic principal, n, numărul cuantic azimutal, l, numărul cuantic magnetic, m) cum şi de numărul cuantic de spin, s. Acest din urmă număr cuantic este datorit mişcării de rotaţie a electronului în jurul propriei sale axe, care dă naştere unui moment magnetic propriu al electronului.

Ocuparea orbitalilor atomici cu electroni se face în mod progresiv şi după anumite reguli :

— La atomii cu mai mulţi electroni, *întîi se ocupă orbitalii cu energia cea mai scăzută*, care sînt mai stabili.

— Conform *principiului de excludere*, enunţat de *W. Pauli* (1925), anume că doi electroni ai aceluiaşi atom nu pot avea cele patru numere cuantice identice, şi ţinînd seamă că un orbital este definit de valorile a trei numere cuantice ; n, l şi m, înseamnă că *el poate fi ocupat de cel*

mult doi electroni, și numai dacă spinii lor au direcții opuse, adică sînt antiparaleli.

— Conform *regulii lui Hund*, în măsura în care permite principiul excluderii, electronii cu aceleași valori pentru numerele cuantice n și l vor ocupa orbitali cu diferite valori ale numărului cuantic m, spinii lor fiind paraleli (necuplați), adică *distribuția electronilor se face astfel, încît numărul electronilor cu spin paralel (necuplați) să fie cît mai mare.*

Formularea unei structuri electronice se face prin indicarea electronilor care se găsesc în diferiți orbitali, respectiv prin numărul cuantic principal, urmat de numărul cuantic secundar, la care se notează, printr-un exponent, numărul respectiv de electroni. De exemplu, notarea $2s^22p^4$ arată că în stratul $n = 2$ se găsesc doi electroni cu $l = 0$, adică doi electroni s, și patru electroni cu $l = 1$, adică patru electroni p.

Starea cuantică $n = 1$ (căreia îi corespunde $l = 0$ și $m = 0$) este alcătuită dintr-un singur orbital cu simetrie sferică (fig. 1), denumit $1s$. El poate fi ocupat de cel mult doi electroni ($1s^2$) care se deosebesc prin spinul lor antiparalel. Orbitalul $1s$ are densitatea electronică maximă la 0,53 Å [1]), după care scade (fig. 2).

Starea cuantică $n = 2$ este alcătuită din patru orbitali : un orbital $2s$ (corespunzător pentru $l = 0$ și $m = 0$), care poate fi ocupat de cel mult doi electroni ($2s^2$), și de trei orbitali $2p$ (corespunzători pentru $l = 1$ și

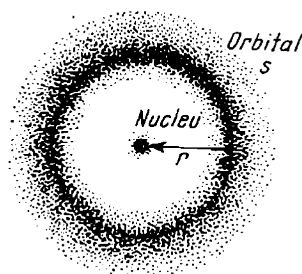


Fig. 1. Modelul unui orbital s (secțiune).

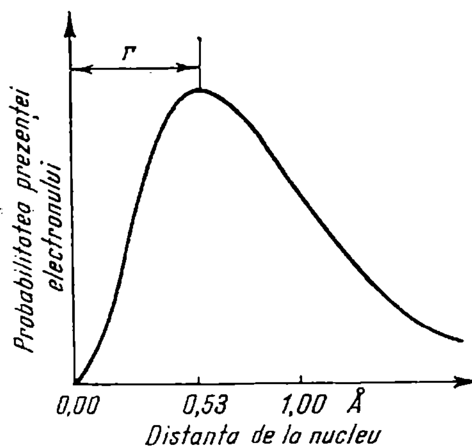


Fig. 2. Repartiția densității electronice într-un orbital s.

$m = -1$ sau $m = 0$ sau $m = +1$, echivalenți din punct de vedere energetic, adică $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, care pot fi ocupați de cel mult șase electroni ($2p_x^2$, $2p_y^2$, $2p_z^2$). Orbitalul $2s$ este dispus cu simetrie sferică în jurul nucleului atomic, fiind separat de orbitalul $1s$ printr-o suprafață nodală[2]). Cei trei orbitali $2p$ se deosebesc de orbitalul $2s$ prin nivelul de

[1]) 1 Å = 10 nm = 10^{-8} cm.

[2]) Prin *suprafețe nodale*, respectiv prin *noduri*, se înțeleg suprafețele la care ψ și deci $|\psi|^2$ tind spre zero.

energie, prin forma orbitalului şi aşezarea spaţială. La orbitalii p, densitatea electronică este maximă în două regiuni opuse, aşezate de o parte şi de alta a nucleului. De aceea, forma acestor orbitali nu are simetrie sferică ci este bilobară, cei doi lobi fiind separaţi de planul nodal ce trece prin nucleu şi la care densitatea electronică este zero. Suprafeţele limită au centrele lor pe una din cele trei axe de coordonate carteziene, de o parte şi de alta a nucleului atomic, considerat situat în originea coordonatelor; de aici notarea orbitalilor : p_x, p_y, p_z (fig. 3).

z y x z y x z y x

Fig. 3. Modelul celor trei orbitali p.

Starea cuantică $n = 3$ este alcătuită din un orbital $3s$, trei orbitali $3p$ şi cinci orbitali $3d$. (Orbitalii d nu au însemnătate deosebită pentru compuşii organici.)

Orbitalii cu acelaşi număr cuantic principal nu au aceeaşi energie. Orbitalul $2s$ are energie mai mică decît orbitalii $2p$; de aceea este mai stabil. Tot aşa, orbitalul $3s$ este mai stabil decît orbitalii $3p$ şi aceştia sînt mai stabili decît orbitalii $3d$.

În tabela 1 se indică ocuparea cu electroni a orbitalilor la atomii elementelor cu numerele atomice 1—10.

Orbitali hibrizi. În stare fundamentală, atomul de carbon are distribuţia electronică $1s^2\,2s^2\,2p_x^1\,2p_y^1$. Avînd doi electroni ($2p_x$ şi $2p_y$) neîmperecheaţi, el ar trebui să fie bicovalent. Însă, în rare cazuri atomul de carbon manifestă bicovalenţă; în special în combinaţiile organice, carbonul este tetracovalent. Această tetracovalenţă a atomului de carbon este produsă de o redistribuţie a electronilor săi. În urma unei activări produse printr-o acţiune exterioară, un electron $2s$ este promovat într-un orbital $2p$. Configuraţia electronică a atomului de carbon activat devine $1s^2\,2s^1\,2p_x^1\,2p_y^1\,2p_z^1$:

↑↓	↑	↑	
$2s^2$	$2p_x^1$	$2p_y^1$	$2p_z$

hibridizare →

_OH

↑	↑	↑	↑
$2s^1$	$2p_x^1$	$2p_y^1$	$2p_z^1$

Datorită acestei tranziții electronice $2s \rightarrow 2p$, fiecare electron al stratului L ocupă cîte un orbital. Acești orbitali de valență devin identici ca energie și distribuție spațială și se numesc *orbitali hibrizi*.

Tabela 1

Ocuparea cu electroni a orbitalilor la atomii elementelor cu numerele atomice 1—10

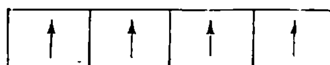
Elementul	K	L				
	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
H	↑					$1s^1$
He	↑↓					$1s^2$
Li	↑↓	↑				$1s^2, 2s^1$
Be	↑↓	↑↓				$1s^2, 2s^2$
B	↑↓	↑↓	↑			$1s^2, 2s^2, 2p_x^1$
C	↑↓	↑↓	↑	↑		$1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1$
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	$1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	$1s^2, 2s^2, 2p_x^2, 2p_y^1, 2p_z^1$
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	$1s^2, 2s^2, 2p_x^2, 2p_y^2, 2p_z^1$
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	$1s^2, 2s^2, 2p_x^2, 2p_y^2, 2p_z^2$

La orbitalii hibrizi, densitatea norului electronic în lungul axei orbitalului este mai mare decît într-un orbital nehibrid; de aceea, legătura covalentă formată prin întrepătrunderea lui cu orbitalul unui alt atom este mai puternică.

La atomul de carbon sînt posibile trei tipuri de hibridizări:

Hibridizarea sp^3. Cînd prin întrepătrunderea orbitalului $2s$ și a celor trei orbitali $2p$ se obțin, prin echivalarea nivelelor de energie, patru orbitali echivalenți, hibridizarea este de tipul sp^3.

Orbitali hibrizi sp^3



4 electroni σ

Orbitalii sp^3 sînt ocupați de cîte un electron, numit electron σ; ei au aceeași formă (fig. 4), aceeași energie și sînt orientați în spațiu în modul cel mai simetric posibil, față de nucleu.

Cei patru orbitali sp^3 pot fi considerați ca îndreptați spre vîrfurile unui tetraedru formînd între ei unghiuri de 109°28′ (fig. 5).

Această orientare se datorește faptului că cei patru orbitali hibrizi, avînd aceeaşi sarcină electrică, se resping şi deci au tendință să ocupe poziții cît mai distanțate între ele, cerință satisfăcută numai de aşezarea tetraedrică.

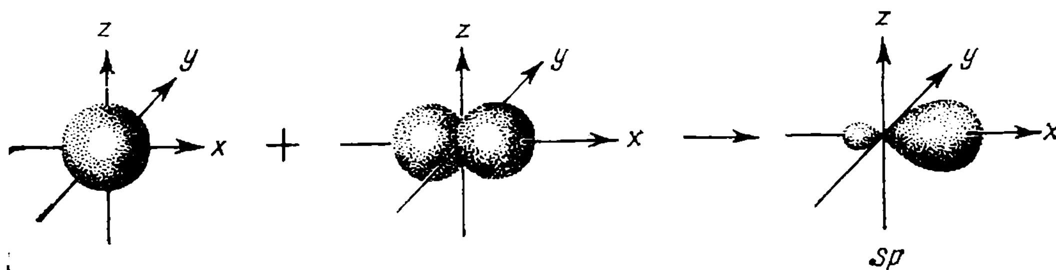


Fig. 4. Hibridizarea unui orbital s şi a unui orbital p, într-un orbital hibrid sp^3.

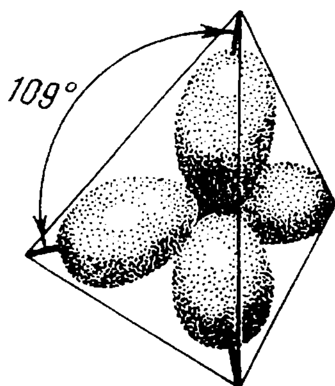


Fig. 5. Dispoziția spațială a celor patru orbitali de legătură hibrizi sp^3 la atomul de carbon.

Hibridizarea sp^3 explică echivalența celor patru valențe ale atomului de carbon şi configurația lui tetraedrică, propusă de *van't Hoff* şi *Le Bel* încă din 1874.

Hibridizarea sp^3 se întîlneşte în combinațiile saturate ale carbonului.

Hibridizarea sp^2. Cînd orbitalul $2s$ se întrepătrunde numai cu doi din cei trei orbitali $2p$, ($2p_x$ şi $2p_y$), rezultă trei orbitali hibrizi sp^2 echivalenți; al treilea orbital, $2p_z$, rămîne nemodificat. Orbitalii sp^2 sînt ocupați de cîte un electron σ; ei au aceeaşi formă ca orbitalii sp^3. Însă, spre deosebire de orbitalii sp^3, ei sînt aşezați trigonal în acelaşi plan, formînd între ei unghiuri de 120° (fig. 6). Orbitalul $2p_z$ nehibridizat se găseşte perpendicular deasupra şi sub acest plan; el este ocupat cu un electron, numit electron π.

Orbitali hibrizi sp^2			$2p_z$
↑	↑	↑	↑
3 electroni σ			1 electron π

Hibridizarea sp^2 se întîlneşte la combinaţiile carbonului ce conţin o dublă legătură şi la radicalii liberi ($H_3C\cdot$).

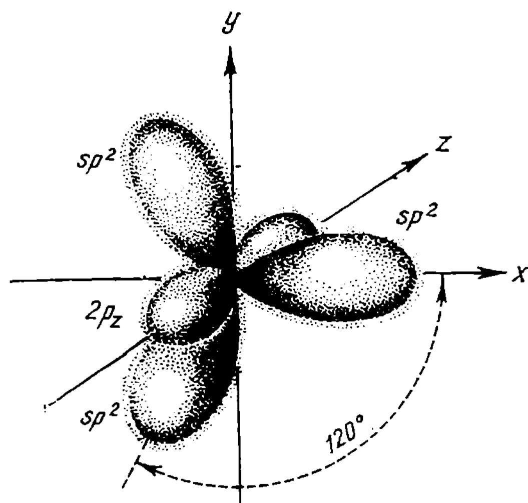


Fig. 6. Dispoziţia spaţială a celor trei orbitali hibrizi sp^2 şi a orbitalului nehibridizat $2p_z$ la atomul de carbon.

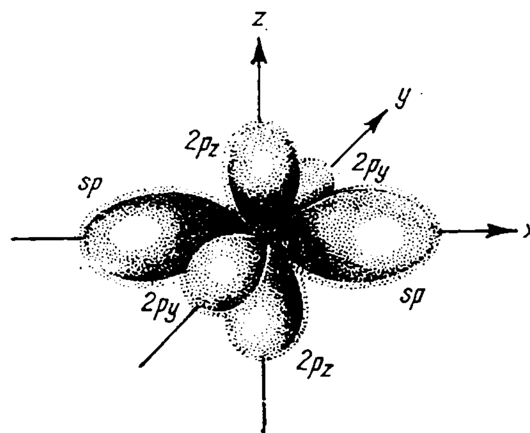


Fig. 7. Dispoziţia spaţială a doi orbitali hibrizi sp şi a doi orbitali $2p$ nehibridizaţi ($2p_y$ şi $2p_z$) la atomul de carbon.

Hibridizarea *sp*. La atomul de carbon, orbitalul $2s$ se poate întrepătrunde şi numai cu unul din cei trei orbitali $3p$ formînd doi orbitali hibrizi sp. În modul acesta rămîn doi orbitali $2p$, ($2p_y$ şi $2p_z$), nehibridizaţi (fig. 7).

Orbitali hibrizi *sp*		$2p_y$	$2p_z$
↑	↑	↑	↑
2 electroni σ		2 electroni π	

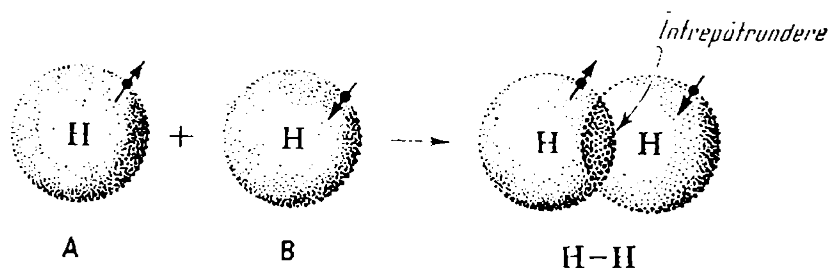
Orbitalii hibrizi sp se găsesc pe aceeaşi linie şi sînt ocupaţi cu cîte un electron σ. Orbitalii $2p$ nehibrizaţi sînt dispuşi perpendicular între ei şi pe direcţia celor doi orbitali hibrizi sp ; ei sînt ocupaţi cu cîte un electron π.

Hibridizarea sp se întîlneşte la combinaţiile carbonului cu o triplă legătură.

Legătura covalentă. După concepţia mecanicii ondulatorii, o covalenţă se realizează prin întrepătrunderea a doi orbitali, aparţinînd cîte unul fiecărui atom participant al legăturii. De exemplu, cînd doi atomi, A şi B, de hidrogen se apropie în suficientă măsură între ei, electronul atomului A este atras de nucleul atomului B, iar electronul atomului B,

de nucleul atomului A. Norii electronici se întrepătrund (fig. 8); se produce o redistribuție a densității electronice și rezultă un *orbital molecular.*

Pentru a forma o legătură covalentă, fiecare din atomii participanți trebuie să aibă un orbital ocupat cu un singur electron (necuplat); cei doi electroni trebuie să fie cu spin opus. Orbitalul molecular rezultat este deci ocupat cu doi electroni cu spin antiparalel și are două nuclee. De



8. Formarea legăturii covalente între doi atomi de hidrogen.

aici rezultă că, *covalența normală a unui atom este dată de numărul de electroni necuplați din atom, și nu de numărul total de electroni de valență.*

Energia unui orbital molecular este mai mică decît energia orbitalilor atomici înainte de formarea legăturii; deci, molecula este mai stabilă decît atomii participanți. Pentru ca această diferență de energie să fie maximă, deci molecula cît mai stabilă, întrepătrunderea orbitalilor atomici trebuie să fie cît mai profundă. Această întrepătrundere se poate produce însă numai în măsura în care nu i se opune respingerea reciprocă a celor două nuclee atomice; această respingere crește cu cît distanța între nuclee se micșorează. La o distanță anumită, cele două efecte (atracția unui electron de nucleul celuilalt atom și respingerea între cele două nuclee atomice) se compensează (fig. 9); starea moleculei are o energie minimă, adică molecula este stabilă.

Ecuația de undă a orbitalilor moleculari este foarte complicată și nu poate fi rezolvată decît prin metode de calcul aproximative. Se cunosc două asemenea metode: *metoda orbitalilor moleculari* și *metoda legăturilor de valență*; ele duc la rezultate oarecum concordante.

Metoda orbitalilor moleculari consideră că funcția de undă a unei molecule biatomice, $\Psi_{moleculă}$, rezultă din combinarea liniară a orbitalului atomic al atomului A, (Ψ_A), și orbitalul atomic al atomului B, (Ψ_B):

$$\Psi_{moleculă} = a\,\Psi_A + b\,\Psi_B$$

unde a și b sînt parametri cu valori între 0 și 1, aleși astfel încît molecula să aibă energie minimă.

În cazul moleculei de hidrogen, de exemplu, această relație are două soluții: una corespunde unei stări de atracție, adică este un *orbital de legătură*, iar cealaltă unei stări de respingere, adică este un *orbital de anti-*

legătură. Numai orbitalul de legătură este ocupat cu electroni; energia lui este mai mică decît aceea a orbitalului de antilegătură.

Metoda legăturilor de valență consideră că structura reală a unei molecule nu poate fi reprezentată printr-o formulă unică, ci ar fi intermediară între diferite structuri, denumite *structuri limită.* Aceste structuri limită nu există în realitate, ci sînt mijloace auxiliare de reprezentare

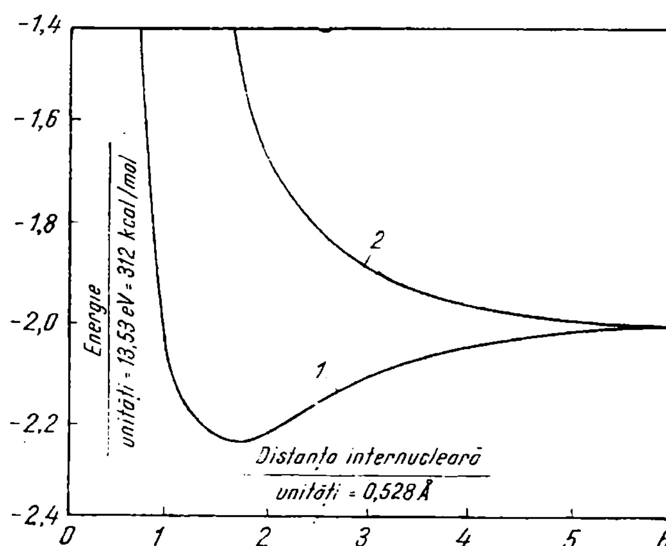


Fig. 9. Energia a doi atomi de hidrogen în interacțiune, funcție de distanța nucleară :
1 — curba stării de legătură; *2* — curba stării de antilegătură.

și de calcul pentru descrierea stării reale a moleculei. Notînd funcțiile de undă a două stări limită cu Ψ_1 și Ψ_2, funcția de undă a moleculei reale este :

$$\Psi_{moleculă} = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$$

coeficienții c_1 și c_2 indicînd ponderea fiecărei structuri limită la structura reală a moleculei. Starea electronică a moleculei reale este mai săracă în energie, adică mai stabilă decît stările electronice corespunzătoare structurilor limită.

Legăturile covalente ale atomului de carbon. Legăturile covalente prin care atomul de carbon se poate lega de atomii altor elemente sau de alți atomi de carbon sînt de două tipuri : legături σ și legături π. Aceste legături, a căror formare este o consecință a diferitor posibilități de hibridizare manifestate de atomul de carbon în stare activată, se deosebesc între ele și imprimă moleculei respective anumite proprietăți chimice.

Legătura σ este realizată de atomul de carbon în stare de valență tetragonală (hibridizare sp^3). De exemplu, la formarea moleculei de metan, fiecare din cei patru orbitali hibrizi sp^3 ai atomului de carbon, dirijați

spre vîrfurile unui tetraedru şi ocupaţi cu cîte un electron (electron σ) se întrepătrunde cu cîte un orbital 1*s*, sferic, al unui atom de hidrogen. Orbitalul legăturii C—H rezultat prin întrepătrundere prezintă simetrie de rotaţie faţă de axa care leagă nucleele celor doi atomi legaţi; el este un orbital σ (fig. 10). În molecula de metan sînt patru asemenea orbitali σ, dispuşi tetraedric, cu un unghi de valenţă de 109°28′, aşa cum postulase van't Hoff (v. „Izomerie geometrică").

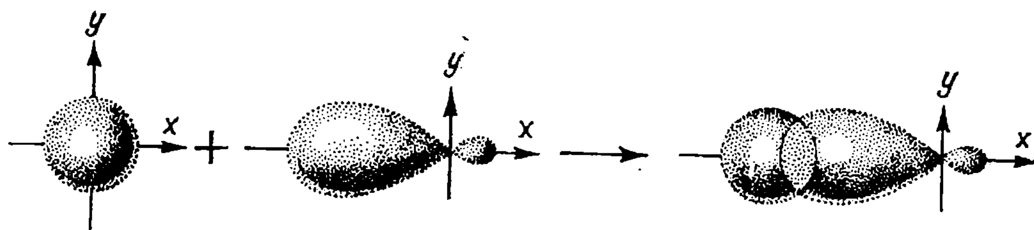


Fig. 10. Orbital de legătură C—H rezultat prin intrepătrunderea unui orbital hibrid sp^3 cu un orbital 1*s*.

Legăturile C—C se realizează în mod similar. De exemplu, pentru formarea moleculei de etan, H_3C-CH_3, trei orbitali hibrizi sp^3 ai fiecărui atom de carbon se întrepătrund cu orbitalii 1*s* de la şase atomi de hidrogen, formînd şase legături C—H; al patrulea orbital hibrid sp^3 de la un atom de carbon se întrepătrunde cu orbitalul similar de la celălalt atom de carbon, formînd o legătură C—C. Toate aceste şapte legături sînt legături σ (fig. 11).

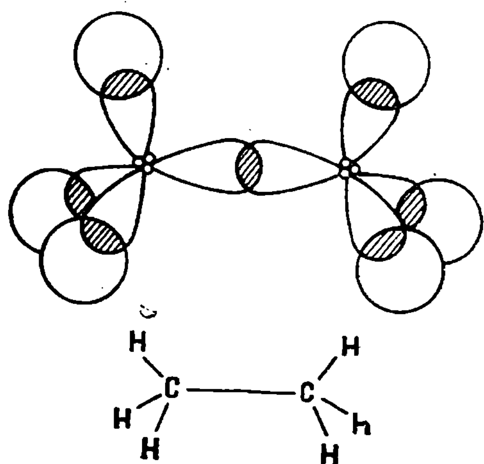


Fig. 11. Formarea moleculei de etan.

Legătura σ este o legătură stabilă; posedînd o energie de legătură relativ mare, ea se desface cu greutate. Deoarece perechea de electroni σ nu poate fi deplasată cu uşurinţă, — orbitalul *s* se deformează relativ anevoios sub influenţa substituenţilor,— legătura σ este greu polarizabilă. Caracteristic legăturii σ este şi posibilitatea rotaţiei libere în jurul ei, datorită simetriei de rotaţie a orbitalului σ faţă de axa care trece prin nucleele atomilor participanţi la legătură (v. „Principiul rotaţiei libere").

Legătura π se întîlneşte la compuşi cu legături multiple.

Dubla legătură la atomul de carbon se explică prin starea de valenţă trigonală a acestui atom. În etilenă, de exemplu, atomii de carbon manifestă hibridizarea sp^2. Prin cei trei orbitali hibrizi sp^2, atomii de carbon se leagă fiecare cu cîte doi atomi de hidrogen (legături C—H), cum şi între ei (legătură C—C). Toate aceste legături sînt legături σ. A patra

legătură de la atomii de carbon se formează prin întrepătrunderea orbitalilor $2p_z$ nehibridizați de la fiecare atom de carbon. Orbitalul de legătură rezultat este ocupat cu doi electroni cu spin opus (electroni π) formînd o așa-numită legătură π. Prin urmare, dubla legătură este formată din o legătură σ și o legătură π, și nu din două legături identice.

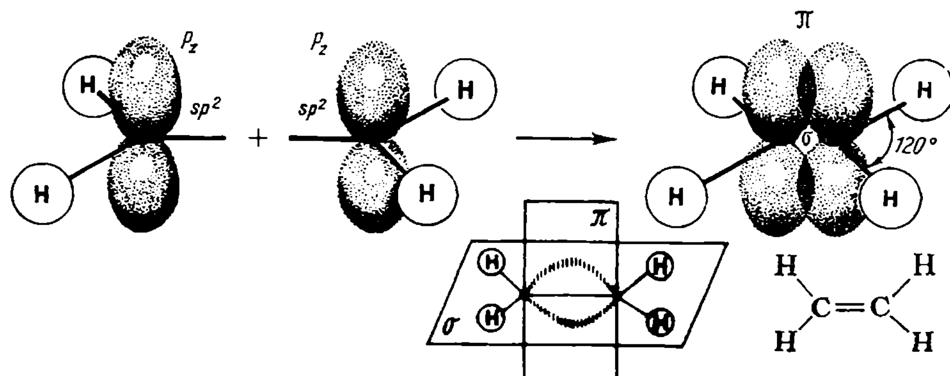


Fig. 12. Formarea unei duble legături între doi atomi de carbon.

Datorită formei și poziției orbitalilor hibrizi sp^2, cei doi atomi de carbon și patru atomi de hidrogen se găsesc într-un plan, unghiurile între legături fiind de 120°. Orbitalii $2p_z$ sînt perpendiculari pe planul legăturilor σ. Orbitalul de legătură rezultat prin întrepătrunderea lor este alcătuit din două părți care se găsesc într-un plan perpendicular pe planul legăturilor σ, deasupra și dedesubtul lui; densitatea electronică a legăturii π este nulă la întretăierea planurilor (fig. 12).

Deoarece forma bilobară a orbitalilor p nu permite o întrepătrundere la fel de profundă ca aceea a orbitalilor hibridizați, legătura π este mai puțin stabilă decît legătura σ, adică poate fi desfăcută mai ușor (v. tabela 2).

Din cauza densității electronice a legăturii π, deasupra și dedesubtul planului legăturilor σ nu mai poate avea loc rotația liberă în jurul axei C—C; o rotație a celor două jumătăți de moleculă ar deforma norul electronilor π, reducînd stabilitatea

Tabela 2

Energii de legătură și distanțe interatomice medii

Legătura	Energia de legătură kcal/mol	Distanța Å
C—C	83,1	1,54
C=C	145	1,33
C≡C	196	1,20
C—H	98,8	1,09
C—O	84,0	1,43
C=O (CH_2O)	165,6	1,21
C—N	69,7	1,47
C=N	129,6	1,27
C≡N	187,3	1,15
C—S	62,0	1,82
C—F	105,4	1,37
C—Cl	78,5	1,56
C—Br	65,9	1,91
C—J	57,4	2,12
N—N	38,1	1,41
N=N	100	1,24
N≡N	225,2	1,09
N—O	?	1,37
N=O	?	1,22
O—H	110,6	0,96

moleculei. Aşa se explică existenţa izomerilor geometrici la derivaţii etilenei (v. „Izomeria geometrică").

Legătura π este mai uşor polarizabilă decît legătura σ.

T r i p l a   l e g ă t u r ă la atomul de carbon se explică prin starea de valenţă digonală a acestuia. În acetilenă, de exemplu, atomii de carbon manifestă hibridizare *sp*. Unul din orbitalii hibrizi *sp* de la un atom de carbon se întrepătrunde cu un orbital *sp* al celuilalt atom de carbon, realizînd o legătură σ între cei doi atomi de carbon. Tot cîte o legătură σ se realizează şi prin întrepătrunderea celuilalt orbital *sp* de la fiecare atom de carbon cu orbitalul 1*s* al cîte unui atom de hidrogen. De asemenea se mai produce întrepătrunderea celor doi orbitali nehibridizaţi de la un atom de carbon ($2p_y$ şi $2p_z$) cu orbitalii corespunzători de la celălalt atom de carbon, formîndu-se două legături π. Prin urmare, tripla legătură este alcătuită din o legătură σ şi două legături π.

Datorită formei şi poziţiei orbitalilor hibrizi *sp*, cei doi atomi de carbon şi cei doi atomi de hidrogen se găsesc în linie dreaptă. Orbitalii nehibridizaţi $2p_y$ şi $2p_z$, care sînt perpendiculari între ei, formează prin întrepătrunderea lor cei doi orbitali de legătură π care se găsesc în planuri perpendiculare între ele, la a căror intersecţie se găsesc nucleele celor doi atomi de carbon (fig. 13); aici densitatea electronică este nulă.

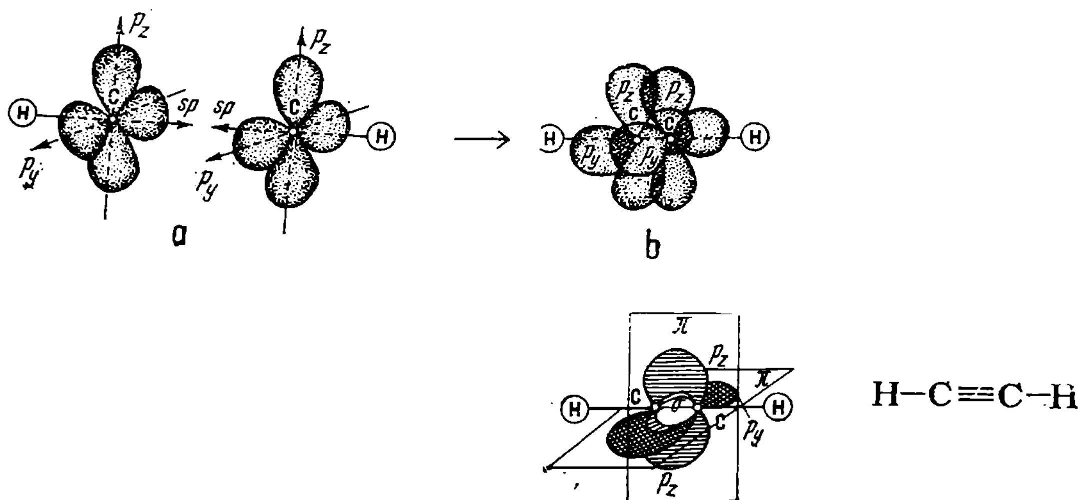


Fig. 13. Formarea unei triple legături între doi atomi de carbon.

Ca şi la etilenă, pentru desfacerea legăturilor π este necesară o cantitate de energie mai mică decît pentru desfacerea legăturii σ (v. tabela 2).

Distanţele interatomice la moleculele covalente. Diferite metode fizice de măsurare (difracţie electronică, difracţia razelor X, difracţia neutronică, studii spectrale etc.) au permis determinarea distanţelor interatomice, respectiv a lungimilor legăturilor, prin lungimea unei legături înţelegîndu-se distanţa medie între nucleele a doi atomi legaţi între ei.

Astfel s-a găsit că lungimea unei legături covalente între doi atomi este de cele mai multe ori independentă de moleculă sau de rețeaua cristalină în care se găsesc asemenea legături. De exemplu, legătura simplă C—C în hidrocarburi alifatice este 1,54 Å, ceea ce corespunde lungimii legăturii C—C din cristalul de diamant.

S-a găsit că valorile distanțelor interatcmice corespunzătoare legăturilor covalente pot fi considerate în mod simplu egale cu razele legăturii covalente a atomilor. De aceea, dacă se consideră atomii legați prin covalențe ca fiind sfere tangente, atunci lungimea unei legături între doi atomi este egală cu media aritmetică a lungimilor atomilor respectivi. Astfel raza covalentă a carbonului este 0,77 Å, adică tocmai jumătate din lungimea legăturii C—C. În mod similar, raza covalentă a clorului sau iodului este 0,99, respectiv 1,33 Å, adică jumătate din distanțele internucleare ale moleculelor Cl_2, respectiv J_2.

Lungimea legăturii C—Cl în clorura de metil, CH_3Cl, este 1,76 Å, adică exact suma razelor covalente ale carbonului și clorului, după cum au fost determinate pentru elemente. Tot așa, lungimea legăturii C—J în iodura de metil, CH_3J, este 2,10 Å, adică suma razelor covalente ale atomilor participanți.

De multe ori, însă, lungimea unei legături între doi atomi diferiți este mai scurtă decît lungimile razelor covalente determinate din elemente. Aceste abateri de la *regula aditivității lungimilor legăturilor covalente* se datoresc diferitor efecte. Astfel, s-a constatat că cu cît diferența electronegativității a doi atomi legați este mai mare, cu atît abaterea de la regula aditivității lungimii legăturilor devine mai accentuată. De exemplu, suma razelor covalente pentru C și N (determinate după lungimea legăturii C—C în diamant și N—N în hidrazină) este 1,51 Å, pe cînd lungimea legăturii obișnuite C—N este 1,47 Å, deci cu 0,04 Å mai mică. Tot așa, lungimea legăturii C—O (1,41 Å) este mai mică decît suma razelor covalente ale atomilor participanți (1,51 Å). Această restrîngere este și mai pronunțată la legături de tipul Si—Cl, Si—F, Si—O etc.

O legătură dublă este mai scurtă decît o legătură simplă între aceiași atomi, iar o legătură triplă este mai scurtă decît o legătură dublă (v. tabela 2).

Această scurtare a legăturilor trebuie pusă în legătură cu hibridizarea sp^2 și sp la fiecare atom ce participă la legătura multiplă.

În paralel cu micșorarea distanței interatomice, la legături multiple se constată, însă, o creștere a energiei de legătură. Conjugarea influențează de asemenea lungimea legăturilor, scurtînd legăturile simple și lungind pe cele multiple (v. „Duble legături conjugate"). În cazul benzenului, de exemplu, la care, în urma conjugării, fiecare legătură C—C are caracter 50% de legătură simplă și 50% de legătură dublă, este de așteptat ca lungimea acestor legături să fie cuprinsă între 1,544 Å (lungimea legăturii C—C) și 1,334 Å (lungimea legăturii C=C), nu media lor aritmetică, ci avînd o valoare mai apropiată de 1,334 Å, ca urmare a sta-

bilizării deosebite a moleculei datorită fenomenului de conjugare. Valoarea observată la benzen este 1,397 ± 0,001 Å.

Polaritatea legăturii covalente. După cum s-a arătat, o legătură covalentă rezultă atunci cînd electronii de legătură sînt atrași de cele două nuclee legate prin intermediul lor, în timp ce nucleele se resping reciproc. Ca urmare, densitatea electronică maximă se găsește între cele două nuclee. Ea se va găsi însă exact la mijloc numai în cazul cînd asupra electronilor vor acționa din ambele părți exact aceleași forțe. Pentru aceasta, însă, nucleele trebuie să fie identice, respectiv cei doi atomi trebuie să aibă aceeași electronegativitate. O asemenea legătură covalentă reprezintă un caz ideal. Un exemplu este molecula H_2.[1]) De cele mai multe ori, legătura covalentă se realizează între atomi cu electronegativități diferite; în acest caz, orbitalul de legătură are o densitate electronică mai mare spre regiunea ocupată de atomul mai electronegativ. De exemplu, în cazul legăturii C—Cl, deși electronii sînt atrași simultan de ambele nuclee (C,Cl), această atracție este diferită. La fiecare atom, între electronii de valență și nucleu se găsesc electronii din interiorul învelișului electronic, care nu participă la valență. Aceștia au norii cu sarcină negativă de simetrie respectivă și se comportă spre exterior ca și cînd ar avea o sarcină concentrată în centrul lor, adică în nucleul atomului. De aceea, sarcinile pozitive efective ale nucleului sînt slăbite de acești electroni, ceea ce constituie *efectul de ecranare*. Ca urmare, la legătura C—Cl, electronii de legătură ar fi atrași de nucleul de carbon prin acțiunea a 6—2 sarcini pozitive (protonice) și de nucleul de clor prin acțiunea a 17—10 asemenea sarcini. Deci, capacitatea unui atom de a atrage electroni depinde de diferența între numărul atomic (Z) și numărul de electroni care nu participă la valența din atomi, cum și de distanța de nucleu a centrului densității electronilor de valență. Aceasta înseamnă că un atom va avea bună capacitate de a atrage electroni cînd numărul electronilor exteriori de valență este mare și volumul său este mic.

Cum un element care atrage puternic electronii se consideră a fi *electronegativ*, înseamnă că la legătura C—Cl, atomul de clor atrăgînd mai mult electronii decît atomul de carbon, el este mai electronegativ decît acesta.

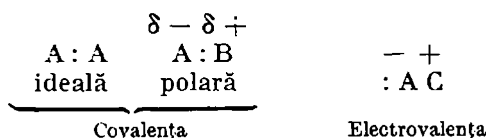
Electronegativitățile elementelor nu se pot măsura direct, ci sînt evaluate după diferite metode indirecte. Dintre clasificările de electronegativitate stabilite de diferiți oameni de știință, cunoscută este scala lui *L. Pauling* (stabilită pe baza energiilor de legătură).

Cu cît participanții la legătură se deosebesc mai puternic în privința electrofiliei, cu atît densitatea electronică maximă este deviată de la poziția exactă de mijloc. Ca urmare, în moleculă rezultă o polaritate mai puțin sau mai mult accentuată. Prin faptul că la legătura covalentă polară forțele electrostatice influențează legătura, înseamnă că trecerea de la legătura covalentă ideală la atracția ionică (legătura electrovalentă)

---

[1]) În realitate, și în molecula H_2 intervin stări ionice, deși în măsură redusă.

poate fi considerată că se face continuu prin intermediul procesului progresiv de polarizare a legăturii covalente :

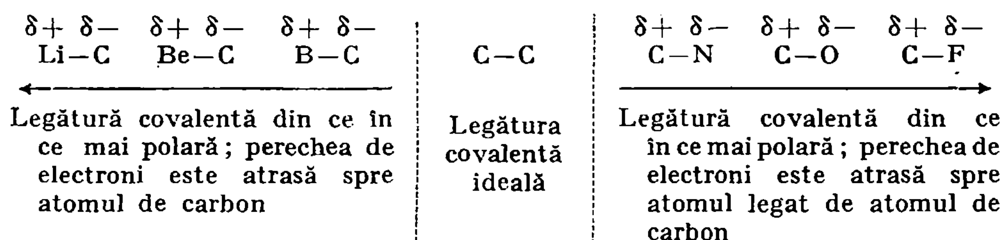


(Semnele δ−, respectiv δ+, reprezintă polaritatea, adică sarcinile fracţionare. În locul lor se poate folosi şi o săgeată).

Atomul cu electronegativitate mai mică formează polul pozitiv, iar cel cu electronegativitate mai mare, polul negativ al dipolului electric al moleculei. De aceea, ţinînd seamă de electronegativităţile elementelor din prima perioadă mică :

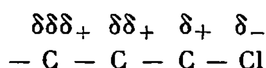
Elementul	Li	Be	B	C	N	O	F
Electronegativitatea (Pauling)	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0

legăturile covalente ale carbonului cu aceste elemente manifestă următoarele polarităţi :



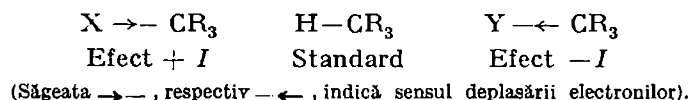
Mărimea sarcinilor fracţionare se determină cu ajutorul momentului electric (v. „Proprietăţile electrice ale moleculei").

Efectul inductiv. Legătura polarizată exercită prin cîmpul ei electrostatic o influenţă şi asupra electronilor sau nucleelor atomilor învecinaţi în moleculă ; această influenţă este slabă şi se exercită descrescînd pe o distanţă relativ mică. Astfel, de exemplu, legătura puternic polară C−Cl poate polariza legăturile C−C următoare din catenă, pozitivînd din ce în ce mai slab atomii de carbon :



aşa încît în catenă se produce o deplasare a electronilor de legătură spre atomul de clor. O asemenea deplasare de electroni se numeşte *efect inductiv*

şi se notează I, respectiv $\pm I$. Sensul deplasării de electroni se ia comparativ cu legătura C—H, practic nepolară, a cărei polaritate se consideră nulă. Atomii sau grupele de atomi mai puţin atrăgătoare de electroni decît atomul de hidrogen (adică respingătoare de electroni) produc un efect $+I$, iar cele mai atrăgătoare de electroni decît atomul de hidrogen produc un efect $-I$:



(Săgeata →—, respectiv —←, indică sensul deplasării electronilor).

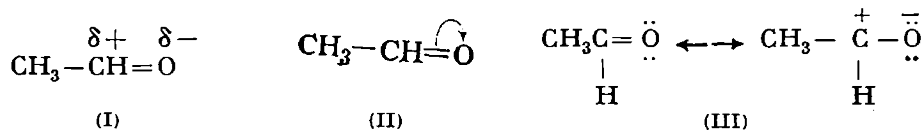
Se dau cîteva exemple de grupe care produc:

Efect $+I$: $-NO_2$, $-C{\equiv}N$, $-CHO$, $-COR$, $-COOH$, $-COOR$, $-CONH_2$

Efect $-I$: $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-J$, $-OH$, $-OR$, $-SH$, $-SR$, $-NH_2$, $-NR_2$

Efectul inductiv exercitat în lungul unei catene de legături dintr-o moleculă în starea ei normală este un efect static (notat de aceea uneori I_s). Însă în cazul unei reacţii, în molecula activată, sub acţiunea reactantului se poate produce o deplasare mult mai accentuată a electronilor. Asemenea deplasări puternice de electroni determină polarizabilitatea moleculei, care are un rol important în manifestările reactivităţii. Acest efect poartă denunirea generală de *efect de polarizabilitate*. Efectul de polarizabilitate care se produce datorită mecanismului inductiv al deplasării electronilor se numeşte *efect inductomer*. El este un efect dinamic (I_d).

Efectul mezomer. Un alt mecanism de deplasări de electroni decît cel inductiv se produce în sisteme cu legături multiple. Legătura π, mai puţin puternică, suferă influenţa polarizantă a unui atom în măsură mai accentuată decît legătura σ, mai stabilă. Aceasta poate fi exemplificată la aldehidă acetică:



La formularea (I) s-a adoptat notarea $\delta+$ şi $\delta-$ uzuală a stării de polarizare. La formularea (II) săgeata curbă indică direcţia de deplasare a electronilor π (similar notării prin săgeată dreaptă a efectului inductiv). Întrucît prin formulele clasice nu se poate indica exact poziţia electronilor π, se mai foloseşte curent formularea (III), la care săgeata dublă (↔) exprimă că structura reală a moleculei este intermediară între două structuri extreme fictive (*structuri limită*), care se deosebesc între ele prin

deplasarea completă a unei perechi de electroni de la dubla legătură C = O la atomul de oxigen. Acesta dobîndeşte astfel un octet complet şi o sarcină negativă, pe cînd atomul de carbon rămîne cu şase electroni (sextet) şi o sarcină pozitivă. (Liniuţele de la atomul de oxigen simbolizează, ca şi două puncte, o pereche de electroni neparticipanţi.)

Dacă însă efectele de polarizare la legături π nu se deosebesc principial de efectele inductive, situaţia este alta în cazul sistemelor care conţin mai multe legături π sau legături π şi electroni *p* în conjugare.

Prin *sisteme conjugate* se înţeleg sistemele care conţin fie două sau mai multe duble legături dispuse alternativ, ca de exemplu :

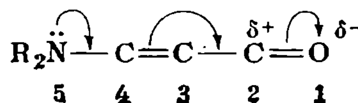


fie o dublă legătură învecinată cu un atom care are o pereche de electroni neparticipanţi, ca de exemplu :



În ambele cazuri se produc interacţiuni între electroni : fie între electronii π ai dublelor legături (*conjugare* π—π), fie între electronii π ai unei duble legături şi electronii *p* neparticipanţi de la atomul vecin (*conjugare p-π*). Asemenea interacţiuni modifică comportarea moleculelor respective.

În sisteme conjugate are loc o deplasare de electroni, ca de exemplu :

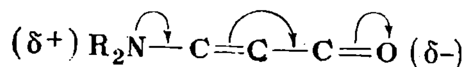


adică perechea de electroni π de la dubla legătură C = O este deplasată la atomul de oxigen, pentru completarea octetului ; aceasta duce la antrenarea unei perechi de electroni π de la dubla legătură vecină C_3—C_4 pentru compensarea centrului δ+ la atomul de carbon C_2. De asemenea se produce şi o deplasare a unei perechi de electroni *p* neparticipanţi de la atomul de azot. În modul acesta acţiunea de deplasare de electroni este transmisă întregului sistem conjugat.

Săgeţile curbe folosite indică deplasarea perechilor de electroni care poate transforma structura nepolară într-o structură polară :



De fapt, deplasarea electronilor are loc numai pînă ce energia sistemului devine minimă (corespunzător moleculei reale) :



Prin urmare, conform celor arătate, distribuţia reală a perechilor de electroni în sisteme conjugate este intermediară între acea cerută de teoria valenţei pentru structura iniţială, nepolară, şi acea necesitată pentru a reprezenta structura dipolară. În modul acesta, legăturile simple N—C şi C—C capătă un anumit caracter de dublă legătură, iar caracterul de dublă legătură la C=C şi C=O este atenuat.

Asemenea deplasări de electroni în sisteme conjugate sînt mult accentuate în cazul moleculelor activate.

Pentru a face o diferenţiere între deplasarea de electroni din sisteme conjugate produsă în molecule în stare normală şi deplasarea de electroni din sisteme conjugate produsă în molecule în stare activată, adică sub influenţa reactantului, în timpul unei reacţii chimice, deplasarea de electroni statică a fost denumită *efect mezomer* (M), iar deplasarea de electroni dinamică, *efect electromer* (E). Unii autori consideră însă, în mod simplu, toate asemenea efecte ea fiind *efecte de conjugare* sau *de rezonanţă.*

Efectul mezomer poate fi $+M$ sau $-M$, după cum substituenţii au rol de donori sau acceptori de electroni π, respectiv p. Prin analogie cu clasificarea efectelor inductive, se consideră că atomii sau grupele de atomi care măresc densitate de electroni în sistemele conjugate produc un efect $+M$, pe cînd atomii sau grupele de atomi care slăbesc densitate de electroni de la asemenea sisteme produc un efect $-M$. Se dau cîteva exemple de grupe care produc:

Efect $+M$: $-F, -Cl, -Br, -J, -OH, -OR, -SH, -SR, -NH_2, -NR_2$

Efect $-M$: $-NO_2, -C{\equiv}N, -CHO, -COR, -COOH, -COOR, -CONH_2$

În concluzie, efectele datorită deplasărilor de electroni în molecule pot fi:

Mecanismul electronic	Efectul electronic	
	Polarizare (static)	Polarizabilitate (dinamic)
Inductiv	Inductiv (I sau I_s)	Inductomer (I_d)
De conjugare	Mezomer (M)	Electromer (E)

Deplasările de electroni cauzate de efectele inductive şi mezomere permit explicaţia comportării fizice şi chimice a multor compuşi organici.

Duble legături conjugate. Teoria mecanicii ondulatorii a legăturii covalente a permis şi interpretarea proprietăţilor dublelor legături conjugate care nu au putut fi explicate prin lumina teoriei clasice a valenţei.

Ținînd seamă de distanțele interatomice pentru legătura simplă C—C, cum și pentru dubla legătură C=C (1,54 Å, respectiv 1,33 Å), ar trebui ca și într-un sistem nesaturat conjugat, de exemplu de tipul butadienei, $CH_2=CH-CH=CH_2$, distanțele interatomice să fie corespunzătoare. Aceasta însă nu corespunde realității, deoarece rezultatele măsurătorilor interatomice indică o tendință de nivelare a acestor distanțe, și anume, în cazul butadienei, în loc de 1,33—1,54—1,33 Å, ele sînt 1,37—1,47—1,37 Å.

H
$H_2C\overset{1,37Å}{=}C$
1,47Å
$C\underset{1,37Å}{=}CH_2$
H

Butadienă

Distanța interatomică mai mică între atomii C_2 și C_3 din butadienă, față de legătura simplă în etan, arată că această legătură are parțial caracterul unei duble legături. Pe de altă parte, distanțele interatomice dintre atomii C_1 și C_2 respectiv C_3 și C_4, din butadienă, mai mari în comparație cu dubla legătură din molecula etilenei, arată că aceste duble legături sînt slăbite.

La sisteme nesaturate conjugate multiplu, tendința de nivelare a distanțelor interatomice este și mai mare, iar la benzen egalitatea legăturilor interatomice este practic realizată.

Structura moleculei de butadienă este explicată de mecanica cuantică în modul următor:

Molecula butadienei conține patru atomi de carbon care se găsesc în stare de hibridizare trigonală sp^2. Prin întrepătrunderea acestor orbitali hibrizi, atomii de carbon sînt legați între ei, cum și cu atomii de hidrogen, prin legături σ.

Fiecare atom de carbon mai posedă însă, încă un orbital p nehibridizat (ocupat cu un electron neperecheat). Acești patru orbitali se pot întrepătrunde formînd orbitali moleculari. Cum însă orbitalul p de la atomul C_2 se poate întrepătrunde atît cu orbitalul din dreapta (de la C_3), cum și cu cel din stînga (de la C_1); — situație valabilă și pentru orbitalul p de la atomul C_3, — înseamnă că în realitate se poate forma un *orbital molecular extins*, care cuprinde toți patru atomi de carbon; planul lui nodal coincide cu planul atomilor de carbon (fig. 14). Un al doilea orbital molecular are planul nodal perpendicular pe legătura C_2-C_3. Spre deosebire de orbitalul molecular extins, care întărește legăturile între toți patru atomi de carbon, acesta slăbește legătura C_2-C_3 și

întărește legăturile C_1-C_2 și C_3-C_4. Acești doi orbitali sînt ocupați fiecare cu cîte doi electroni cu spin opus. (Mai există încă doi orbitali moleculari care sînt ocupați cu electroni numai cînd molecula este excitată, de exemplu prin absorbție de lumină). Prin urmare, densitatea electronilor π nu este uniformă în toată molecula butadienei; ea este mai mare între legăturile C_1-C_2 și C_3-C_4; dar și legătura C_2-C_3 posedă o slabă densi-

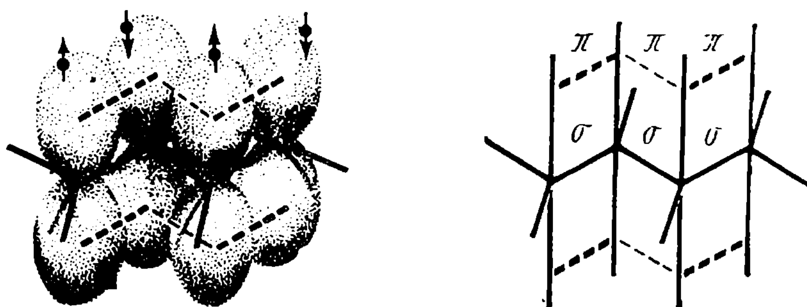
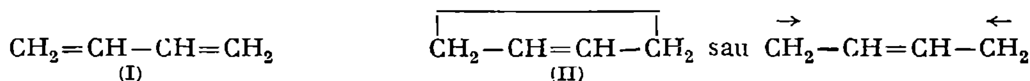


Fig. 14. Legăturile între atomii de carbon din butadienă.

tate de electroni π. Aceasta este în concordanță cu distanțele diferențiate între atomii de carbon din moleculă.

În afară de metoda orbitalilor moleculari, structura moleculei de butadienă poate fi explicată și cu ajutorul celeilalte metode de calcul, anume prin metoda legăturilor de valență. După posibilitățile de a uni între ei prin legături π, atomii de carbon din moleculă, rezultă pentru butadiena două *structuri limită* :



structura (I) corespunzînd formulei clasice a butadienei, iar structura (II) avînd o legătură între C_1 și C_4, cauzată de doi electroni impari cu spin antiparalel care se găsesc la atomii de carbon respectivi C_1 și C_4 (*legătură inefectivă*).

În starea excitată a moleculei, ca urmare a unei redistribuții electronice, mai apar în moleculă și structurile :



Funcția de undă a moleculei rezultă prin combinarea liniară a funcțiilor de undă ale structurilor limită. Cu cît o structură limită are energie mai mică, deci este mai stabilă, cu atît participă cu pondere mai mare în ecuația de însumare. Astfel, structurile (II), (III) și (IV) participă numai

puţin la starea fundamentală a moleculei, dar în măsură accentuată cînd molecula este excitată. De aceea, starea electronică a moleculei reale este mai săracă în energie, deci mai stabilă decît starea electronică reprezentată prin una din structurile limită. Diferenţa între energia uneia din structurile limită şi energia moleculei reale se numeşte *energie de rezonanţă*. Ea are aceeaşi valoare ca şi *energia de delocalizare* folosită de metoda orbitalilor moleculari.

Ca şi metoda de calcul matematic a legăturilor de valenţă, *teoria rezonanţei* se foloseşte de asemenea de structuri limită. Ea arată că orice moleculă care poate fi reprezentată prin mai multe formule de structură corect nu este reprezentată de nici una din aceste structuri, ci numai de o combinare sau suprapunere a lor. Prin urmare, o asemenea moleculă nu poate avea decît o singură structură, care este intermediară structurilor limită, respectiv mai apropiată de una din ele, după ponderea cu care aceste structuri contribuie la starea reală a moleculei. De aceea, nu trebuie să se înţeleagă că butadiena ar fi un amestec de mai multe structuri limită. Acestea sînt stări neatinse de molecula în starea ei fundamentală; ele sînt numai mijloace auxiliare pentru a se putea formula starea reală a moleculei. (Însă, în cazul moleculelor excitate sau în cursul unei reacţii, sub influenţa reactantului, în moleculă pot avea loc deplasări de electroni, ducînd la o repartiţie electronică corespunzătoare uneia din stările limită, formă sub care molecula reacţionează.)

Toate sistemele conjugate manifestă proprietatea de a se stabiliza prin rezonanţă. Energia respectivă, adică energia de rezonanţă, denumită *şi energie de stabilizare prin conjugare* sau *energie de conjugare*, poate fi determinată experimental. Astfel, de exemplu, dacă se consideră pentru butadienă, una din structurile limită, $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$, atunci la hidrogenare ar trebui să se pună în libertate aceeaşi cantitate de căldură ca la hidrogenarea 1,4-pentadienei, $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$, care are tot două duble legături, dar izolate, adică $2 \times 30 = 60$ kcal/mol. În realitate, însă, căldura de hidrogenare a butadienei este 56,4 kcal/mol. Prin urmare, butadiena este cu 3,6 kcal/mol mai săracă în energie decît ar corespunde formulei clasice. Această valoare reprezintă energia de conjugare a moleculei de butadienă.

Structura moleculei de benzen este explicată în modul următor:

După metoda orbitalilor moleculari se consideră că fiecare atom de carbon din molecula benzenului se găseşte în stare de hibridizare trigonală sp^2; el este unit prin legături σ atît cu cîte un atom de hidrogen, cît şi cu cei doi atomi de carbon vecini. Aceste legături se găsesc în acelaşi plan şi formează unghiuri de 120° între ele.

Fiecare din cei şase atomi de carbon mai posedă însă încă un orbital p_z nehibridizat, ocupat de un electron π, a cărui orientare este perpendiculară pe planul legăturilor σ. La formarea moleculei de benzen, fiecare din aceşti orbitali p_z se întrepătrund atît cu orbitalul p_z al atomului de carbon din dreapta, cît şi cu orbitalul p_z al atomului de carbon din stînga lui.

În modul acesta rezultă orbitali moleculari extinși, care sînt comuni celor șase atomi de carbon din moleculă.

Avînd în vedere că orbitalii p_z nehibridizați au orientare perpendiculară pe planul legăturilor σ, înseamnă că norul electronilor π are densitatea maximă în două regiuni, în formă de coroană așezate deasupra și dedesubtul planului format de legăturile σ (fig. 15).

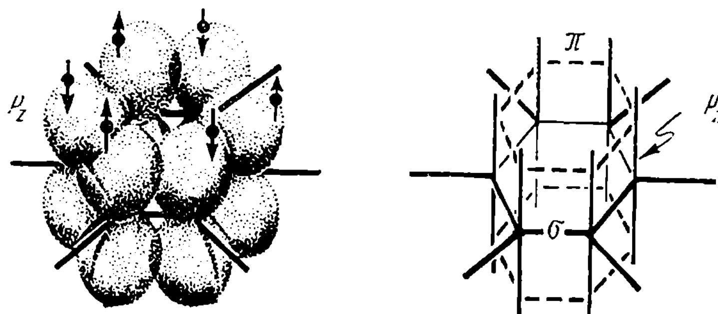
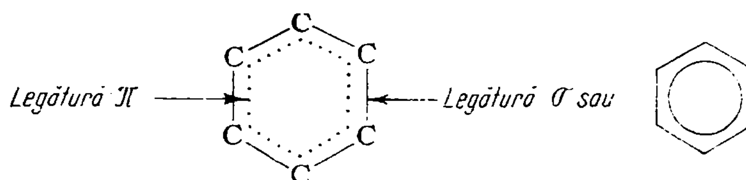


Fig. 15. Întrepătrunderea orbitalilor $2p_z$ la benzen.

Sistemul care conține șase electroni π ai căror orbitali sînt contopiți în orbitali moleculari comuni este foarte stabil; el este caracteristic combinațiilor aromatice (*sextet aromatic*) [1].

Deoarece cei șase electroni π nu aparțin numai cîte unui atom de carbon, ci sînt delocalizați și repartizați uniform în orbitali moleculari comuni, în molecula benzenului legăturile dintre atomii de carbon nu sînt identice nici cu legăturile simple C—C din moleculele alcanilor, nici cu legăturile duble C=C din moleculele alchenelor.

Spre deosebire de etilenă, unde la legătura π participă cîte un orbital p al fiecărui atom de carbon participant, la benzen fiecare electron π participă la formarea a două legături π cu cei doi atomi de carbon vecini. Astfel, legăturile dintre atomii de carbon din nucleul benzenic pot fi considerate formate din o legătură σ și 1/2 legătură π. Ele sînt egale între ele, așa că structura moleculei benzenului ar putea fi reprezentată astfel:

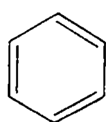
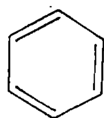
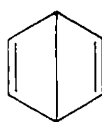
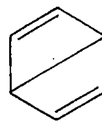
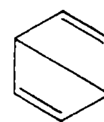


Măsurătorile fizice ale distanțelor interatomice în molecula benzenului au confirmat justețea teoriei că molecula benzenului are scheletul unui hexagon plan, cu laturi egale, în care distanța între doi atomi de

[1]) Prezența sextetului aromatic, adică a șase electroni π într-un ciclu determină *starea aromatică* a substanței respective. Așa se explică de ce caracterul aromatic se întîlnește nu numai la hidrocarburile aromatice, ci și la alți compuși, de exemplu la piridină, C_5H_5N, un compus heterociclic cu inelul format din cinci atomi de carbon și un atom de alt element.

carbon vecini este de 1,39 Å (deci mai mică decît distanța C—C și mai mare decît distanța C=C).

După metoda legăturilor de valență, care consideră toate posibilitățile de unire, doi cîte doi, a atomilor de carbon în moleculă prin legături π, în cazul benzenului, în stare fundamentală, sînt posibile *cinci structuri limită*: două sînt cunoscute ca *structuri Kekulé* și trei ca *structuri Dewar*:

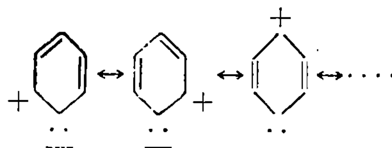
Structuri Kekulé — Structuri Dewar

În stare excitată, molecula benzenului poate manifesta și alte structuri, cu sarcini despărțite. Dintre aceste structuri, structurile Kekulé intervin cu ponderea cea mai ridicată la calcularea funcției de undă a moleculei benzenului.

După teoria rezonanței, structura reală a benzenului rezultă prin suprapunerea, respectiv combinarea, acestor structuri limită, fiecare intervenind cu ponderea ei corespunzătoare.

Energia de conjugare a benzenului poate fi determinată, experimental din căldurile de hidrogenare. Ținînd seamă că hidrogenarea ciclohexenei are loc cu degajarea de 28,6 kcal/mol, cum și de aditivitatea căldurilor de hidrogenare, ar trebui ca la hidrogenarea benzenului (considerat ciclohexatrienă, după forma unei structuri Kekulé) la ciclohexan să se degaje $3 \times 28{,}6 = 85{,}8$ kcal/mol. În realitate, însă, trecerea benzenului la ciclohexan este însoțită de degajarea de numai 49,8 kcal/mol. Diferența dintre cele două valori arată că benzenul este cu 36 kcal/mol mai sărac în energie decît o structură limită Kekulé.

Energia de conjugare mare a benzenului este o indicație a stabilității moleculei acestuia. Aceasta înseamnă că transformarea unui sistem cicloalcanic într-un nucleu aromatic (*aromatizare*) se produce cu mare degajare de energie. Tot așa, pentru ca benzenul să poată reacționa, el trebuie scos din starea lui stabilă, prin acceptare de energie; prin aceasta se modifică sextetul de electroni π, formîndu-se una din structurile limită (de exemplu o structură Kekulé). Uneori, localizarea electronilor π este atît de înaintată, încît poate duce chiar la structuri limită polare:



Formarea acestora explică deseori mecanismele unor reacții la care participă molecule aromatice.

COMPOZIŢIA SUBSTANŢELOR ORGANICE

Deşi numărul combinaţiilor organice este extrem de mare, — practic nelimitat —, numărul elementelor componente este foarte mic; toate combinaţiile organice conţin carbon şi hidrogen (sînt foarte puţine fără hidrogen), apoi oxigen, azot şi, mai rar, halogeni, sulf, arsen, fosfor, unele metale.

Spre deosebire însă de combinaţiile anorganice, care au o compoziţie relativ simplă, ceea ce permite analizarea calitativă şi cantitativă a amestecurilor lor, combinaţiile organice au o structură relativ complicată şi nu se pot încadra într-un număr limitat de grupe cu aceleaşi proprietăţi analitice. De aceea, în chimia organică analiza urmăreşte stabilirea compoziţiei şi a structurii moleculare a produşilor izolaţi din natură sau sintetizaţi, în stare pură.

Izolarea substanţelor organice din amestecuri se face după diferite metode, care se folosesc de la caz la caz. Procedeele fizice aplicate în acest scop se bazează de obicei pe diferenţa între proprietăţile fizice ale substanţelor ce trebuie separate. Astfel, substanţe lichide cu puncte de fierbere diferite pot fi separate prin distilare fracţionată, purificarea substanţelor solide se poate face prin cristalizare, extracţie cu dizolvanţi, sublimare etc. Pe lîngă aceste metode clasice de separare, se aplică tot mai mult metode fizico-chimice moderne, ca de exemplu cromatrografia.

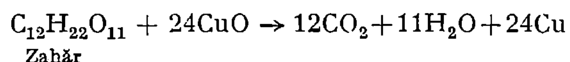
După ce o substanţă a fost izolată din amestecul în care era conţinută, este necesar de cele mai multe ori să i se controleze *puritatea*. Pentru aceasta trebuie să i se determine cîteva constante fizice : punctul de topire, punctul de fierbere, densitatea, solubilitatea în diferiţi dizolvanţi. Pentru caracterizarea unor substanţe se mai determină însuşirile magnetice şi anumite proprietăţi de ordin special ca : spectrele în infraroşu, vizibil şi ultraviolet,de rezonanţă magnetică nucleară, spectrele Raman, difracţia electronică etc.

Analiza elementară. Substanţa organică zolată, chimic pură, poate fi supusă analizei chimice. În acest scop elementele componente (carbon, hidrogen, oxigen, azot etc.) sînt trecute în combinaţii anorganice, care apoi pot fi supuse metodelor uzuale ale analizei anorganice. Aceste metode alcătuesc *analiza elementară*, care, în ordine, se compune din analiza *calitativă* şi *cantitativă*.

Analiza elementară calitativă. Pentru a recunoaşte dacă o substanţă este organică, se observă comportarea ei la încălzire la temperatură ridicată. În acest scop, substanţa de cercetat este introdusă (pe o spatulă de nichel sau de platină) în flacăra oxidantă a unui bec de gaz; dacă substanţa organică este volatilă, ea se aprinde şi arde cu flacără mai mult sau mai puţin fumegîndă; dacă este greu volatilă, ea se descompune cu separare de carbon (care arde la o temperatură mult mai

ridicată). Cînd sînt prezenţi şi alţi constituenţi, aceştia formează un reziduu, — o cenuşă —, din care se pot identifica prin reacţii cunoscute din chimia anorganică.

Identificarea carbonului şi a hidrogenului. De multe ori flacăra fumegîndă sau depunerea de cărbune ca reziduu nu sînt însă concludente pentru identificarea carbonului, deoarece există substanţe organice care nu ard cu flacără fumegîndă, după cum există şi substanţe organice care nici nu se aprind (cum este tetraclorura de carbon). De aceea, identificarea precisă a carbonului şi a hidrogenului dintr-o substanţă organică se face prin oxidarea lor. Pentru acesta, într-un tub de sticlă se încălzeşte puternic o cantitate mică de substanţă bine uscată (să nu conţină apă higroscopică sau de cristalizare) împreună cu granule de oxid de cupru, în prealabil calcinat. De exemplu, în cazul zahărului :



$$\underset{\text{Zahăr}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + 24CuO \rightarrow 12CO_2 + 11H_2O + 24Cu$$

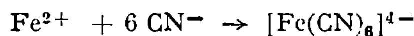
Bioxidul de carbon format se identifică cu apă de var (sau apă de barită) ; vaporii de apă rezultaţi condensează pe porţiunile reci ale tubului de sticlă (ei pot fi identificaţi şi după schimbarea culorii în albastru a sulfatului de cupru calcinat).

Identificarea azotului. După o metodă mai generală, azotul din substanţele organice se identifică prin formarea de cianură alcalină. Pentru aceasta, o cantitate mică din substanţa organică este încălzită cu o cantitate mică de sodiu sau potasiu metalic, într-un tub de sticlă. Substanţa organică este descompusă, iar carbonul şi azotul din substanţă, împreună cu metalul alcalin, formează cianură de sodiu (sau de potasiu) :



$$C + N + Na = NaCN$$

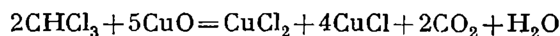
care se dizolvă apoi în apă. În soluţia filtrată se adaugă sulfat de fier (II). Ionii de hexacianoferat (II) formaţi :



$$Fe^{2+} + 6\,CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

la adăugare de ioni de Fe^{3+} (sub formă de $FeCl_3$) şi acidulare cu acid clorhidric dau coloraţia (sau precipitatul) de „albastru de Berlin”.

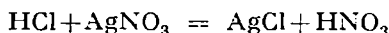
Identificarea halogenilor. O metodă generală pentru identificarea halogenilor constă în arderea în flacără neluminoasă a unui bec de gaz, a substanţei organice ţinută pe o sîrmă de cupru care a fost în prealabil oxidată (*proba Beilstein*). Carbonul şi halogenul din substanţa organică sînt oxidaţi de oxigenul din oxidul de cupru, iar cuprul se combină cu halogenul, formînd halogenura respectivă de cupru. De exemplu, în cazul cloroformului, $CHCl_3$:



$$2CHCl_3 + 5CuO = CuCl_2 + 4CuCl + 2CO_2 + H_2O$$

Halogenura de cupru colorează flacăra becului în verde. Această reacţie este foarte sensibilă.

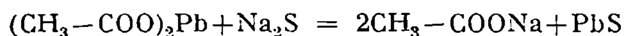
O metodă de identificare a halogenilor din substanțele organice care conțin azot sau sulf este *metoda Stepanov*. Pentru aceasta, soluția alcoolică a substanței respective se încălzește cu o cantitate foarte mică de sodiu sau potasiu metalic. După terminarea reacției, soluția se diluează cu apă; halogenura alcalină formată este identificată în mod obișnuit, prin acidularea soluției cu acid azotic și tratare cu azotat de argint:



$$HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3$$

Identificarea sulfului. Sulful poate fi identificat după ce a fost transformat în sulfură sau în sulfat. Pentru aceasta, substanța organică se topește cu sodiu sau potasiu metalic (ca în cazul identificării azotului), topitura se dizolvă în apă, iar soluția obținută se tratează cu cîteva picături de soluție de nitroprusiat de sodiu; sulfura alcalină rezultată formează cu nitroprusiatul de sodiu o colorație roșie-violetă.

În loc de nitroprusiat se poate folosi și o soluție de acetat de plumb, care cu sulfura de sodiu formează un precipitat negru de sulfură de plumb:



$$(CH_3-COO)_2Pb + Na_2S = 2CH_3-COONa + PbS$$

După o altă metodă, substanța organică, în prealabil oxidată (prin topire cu un amestec de azotat de potasiu și carbonat de sodiu, sau prin tratare cu peroxid de sodiu), este dizolvată în apă; ionul SO_4^{2-} se precipită cu soluție de clorură de bariu.

Analiza elementară cantitativă. Conținutul procentual al diferitelor elemente componente ale unei substanțe organice se determină printr-o analiză cantitativă. După cantitatea de substanță analizată se deosebește: *microanaliza*, la care se lucrează cu 2—5 mg substanță, *semimicroanaliza*, la care se lucrează cu 20—50 mg substanță, și *macroanaliza*, la care se lucrează cu 100—500 mg substanță.

Determinarea cantitativă a carbonului și a hidrogenului. Principiul metodei de determinare a carbonului și a hidrogenului dintr-o substanță organică ce conține carbon, hidrogen și, eventual, oxigen, constă în arderea unei cantități cunoscute de substanță cu oxigen, în prezență de oxid de cupru și cromat de plumb, într-un tub de combustie (*metoda Pregl*). După alte metode, amestecul de oxid de cupru și cromat de plumb este înlocuit cu un catalizator de platină, care prezintă avantajul scurtării timpului de oxidare. Hidrogenul este transformat în apă, care este reținută de clorură de calciu anhidră sau perclorat de magneziu anhidru; carbonul este transformat în bioxid de carbon, care este reținut de calce sodată, ambele substanțe în tuburi cîntărite în prealabil. Diferențele în greutate dintre tuburile ce conțin clorură de calciu și calce sodată, înainte și după combustie, reprezintă cantitățile de apă și de bioxid de carbon rezultate prin combustie. Din aceste date se calculează apoi cantitățile de carbon și hidrogen.

Dispozitivul de analiză este format, în principiu, dintr-o sobă de combustie, respectiv un tub de combustie, în care se introduce substanța de analizat, şi o serie de tuburi şi vase de absorbţie (fig. 16).

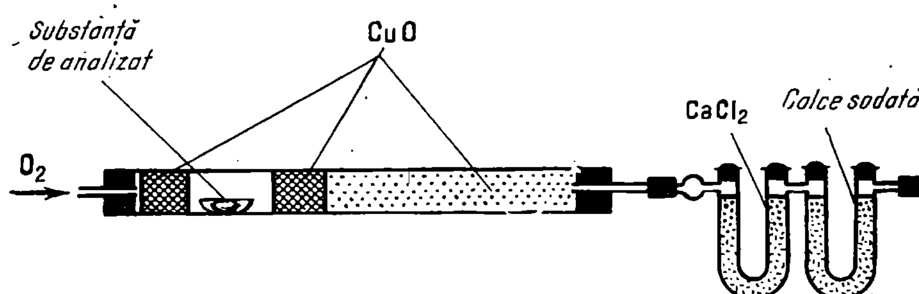


Fig. 16. Aparat pentru analiza elementară.

Dacă se notează cu G masa substanței inițiale, cu g_1 — masa bioxidului de carbon rezultat şi cu g_2 — masa apei rezultate, atunci masa carbonului va fi :

CO_2		C	
44	. . . .	12	
g_1	. . . .	x	$x = \frac{12}{44} g_1 = \frac{3}{11} g_1$
G	. . . .	$\frac{3}{11} g_1$	
100	. . . .	y	$y = \%C = 100 \frac{3g_1}{11G}$

Masa hidrogenului, după acelaşi raționament, va fi :

$$\%H = 100 \frac{g_2}{9G}$$

O dată aceste rezultate obținute se poate calcula, prin diferență, masa oxigenului din substanța organică.

Exemplu. Să se calculeze compoziția procentuală a unei substanțe organice alcătuită din carbon, hidrogen şi oxigen, ştiind că din 0,291 g substanță rezultă, la analiza elementară, 0,422 g CO_2 şi 0,202 g H_2O :

Masa carbonului . . . . $\frac{3}{11} \cdot 0{,}422 = 0{,}115$ g
Masa hidrogenului . . . . . . $\frac{1}{9} \cdot 0{,}202 = 0{,}022$ g
} = 0,137 g

Masa oxigenului . . . . . . 0,291 − 0,137 = 0,154 g

Compoziția procentuală:

Carbon . . . . $\frac{0,115}{0,291} \cdot 100 = 39,52\,\%$

Hidrogen . . . . $\frac{0,022}{0,291} \cdot 100 = 7,56\,\%$

Oxigen . . . . $\frac{0,154}{0,291} \cdot 100 = \frac{52,92\,\%}{100,00\,\%}$

Procedeul tehnic de analiză descris suferă anumite modificări dacă substanța de analizat este lichidă sau dacă sînt prezente și alte elemente ca: azot, halogeni sau sulf. În acest caz, produsele de oxidare ale acestor elemente trebuie captate pentru a nu împiedica determinarea apei și a bioxidului de carbon.

Determinarea azotului. Determinarea azotului se poate face după mai multe metode, dintre care mai importante sînt *metoda Dumas* și *metoda Kjeldahl.*

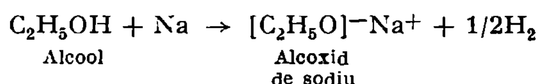
Principiul *metodei Dumas* constă în transformarea azotului conținut de substanța organică, în azot liber și determinarea lui pe cale volumetrică. Operația se efectuează într-un tub de combustie, asemănător aceluia folosit la determinarea carbonului și hidrogenului, care conține granule de oxid de cupru și o spirală de cupru metalic. Cînd se arde substanța în prezența oxidului de cupru, carbonul și hidrogenul sînt oxidați la bioxid de carbon și apă, care sînt reținuți într-o soluție concentrată de hidroxid de potasiu, iar azotul liber se culege și se măsoară într-un azotometru. Oxizii de azot care se formează uneori în timpul combustiei sînt reduși prin trecerea lor peste spirale de cupru.

Principiul *metodei Kjeldahl* constă în încălzirea substanței organice cu acid sulfuric concentrat (și cu adaosuri care accelerează reacția) pînă cînd se obține un lichid incolor și limpede. Azotul trecut astfel în amoniac reacționează cu acidul sulfuric formînd sulfat de amoniu. Soluția de acid sulfuric și sulfat de amoniu este alcalinizată puternic; amoniacul care se degajă este apoi captat în soluție de acid clorhidric și titrat.

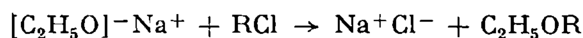
Determinarea halogenilor. Cînd compușii organici sînt foarte volatili, determinarea halogenilor se face prin *metoda Carius.* În principiu, metoda constă în încălzirea substanței cu acid azotic fumans și azotat de argint,

la 200—300°C, în tub închis, timp de cîteva ore; carbonul şi hidrogenul sînt oxidaţi, iar halogenii sînt fixaţi sub formă de halogenuri de argint, care se determină gravimetric.

Mai simplă este *metoda Stepanov*, care constă în descompunerea derivatului halogenat de către ionii de sodiu ai moleculei de alcoxid, rezultată din reacţia :

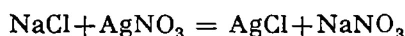


$$\underset{\text{Alcool}}{C_2H_5OH} + Na \rightarrow \underset{\text{Alcoxid de sodiu}}{[C_2H_5O]^-Na^+} + 1/2H_2$$



$$[C_2H_5O]^-Na^+ + RCl \rightarrow Na^+Cl^- + C_2H_5OR$$

Cantitatea de NaCl rezultată este determinată după reacţia :



$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$$

Deoarece se utilizează un exces de soluţie de $AgNO_3$ *n*, se titrează acest exces, determinîndu-se astfel cantitatea de NaCl.

Determinarea sulfului. Determinarea se face de obicei prin *metoda Carius*, încălzind, — într-un tub închis —, substanţa de analizat cu acid azotic fumans, ca şi în cazul determinării halogenilor. Sulful este oxidat la acid sulfuric, care se determină sub formă de sulfat de bariu.

Determinarea oxigenului. În general, oxigenul se determină indirect prin diferenţa faţă de 100, a sumei conţinutului procentual al tuturor elementelor dozate în substanţa analizată.

Oxigenul din substanţa organică poate fi însă şi dozat direct. Pentru aceasta este transformat în apă, care este apoi absorbită de clorură de calciu şi cîntărită în mod obişnuit. (Dacă substanţa conţine azot, sulf sau halogeni, metoda suferă anumite modificări.)

Formula empirică (sau brută). Formula reală (sau moleculară) Cu ajutorul analizei elementare cantitative se stabilesc în procente cantităţile diferitelor elemente care intră în compoziţia substanţei respective. Cu aceste date se poate determina apoi formula acestei substanţe.

Ca exemplu se va stabili formula cea mai simplă a unei substanţe a cărei compoziţie procentuală este: 69,39% C; 5,83% H; 11,57%N; 13,21%O.

Pentru a exprima această compoziţie în atomi-gram trebuie calculat raportul în care se găsesc între ei atomii elementelor componente ale

substanței. Pentru aceasta, se împart procentele în greutate, găsite pentru fiecare element, la masa atomică a elementului respectiv :

Pentru carbon $\frac{69,39}{12,000} = 5,78$

Pentru hidrogen $\frac{5,83}{1,008} = 5,78$

Pentru azot $\frac{11,57}{14,008} = 0,83$

Pentru oxigen $\frac{13,21}{16,000} = 0,83$

Plecînd de la constatarea că numărul cel mai mic de atomi conținuți în moleculă sînt cei de oxigen sau de azot, pentru a afla raportul numeric dintre aceștia și cei de carbon și hidrogen se fac raporturile :

C $\frac{5,78}{0,83} \approx 7$ H $\frac{5,78}{0,83} \approx 7$

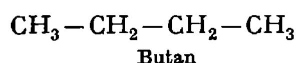
ceea ce conduce la un raport numeric de C_7H_7ON. În ipoteza în care molecula substanței organice conține cîte un singur atom de oxigen și de azot, acest raport numeric constituie însăși *formula reală* sau *moleculară*. Dacă, însă, numărul atomilor de oxigen sau de azot este diferit de 1 , formula reală este un multiplu al acesteia, adică $(C_7H_7ON)_x$, ceea ce pentru $x = 2,3$ etc. ar conduce la formulele $C_{14}H_{14}O_2N_2$, $C_{21}H_{21}O_3N_3$ etc. De aici se observă că pentru stabilirea formulei moleculare reale, în afară de raportul numeric dintre atomi adică formula brută sau empirică, trebuie cunoscută și masa moleculară a combinației.

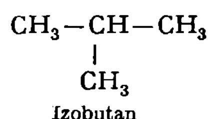
Determinarea masei moleculare a substanțelor organice se face după metodele obișnuite ale chimiei. (În cazul substanțelor cu molecule foarte mari — macromolecule — masa moleculară se poate determina și cu ajutorul unor metode speciale.)

De exemplu, masa moleculară a glucozei este 180, iar formula ei, determinată cu ajutorul analizei elementare este CH_2O. Aceasta înseamnă că masa corespunzătoare formulei moleculare, 180, nu este identică cu aceea corespunzătoare formulei brute, CH_2O, care este $12+2+16=30$, ci de $\frac{180}{30} = 6$ ori mai mare. De aici rezultă că formula moleculară a glucozei este $(CH_2O)_6$, adică $C_6H_{12}O_6$.

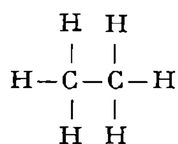
STRUCTURA COMBINAŢIILOR ORGANICE

Formula de structură. Formula moleculară nu este totdeauna suficientă pentru identificarea unei substanţe. Mai ales în cazul combinaţiilor organice, unei anumite formule moleculare îi corespund de obicei mai multe combinaţii. De exemplu, formulei moleculare C_4H_{10} îi corespund două substanţe: butanul şi izobutanul:





Tot aşa, formulei moleculare C_3H_6O îi corespund şapte combinaţii cu proprietăţi diferite (acetona, alcoolul alilic, metil-vinil-eterul etc.) Sînt şi cazuri cînd unei singure formule moleculare îi corespund sute de combinaţii, fiecare avînd proprietăţi diferite. Deosebirile dintre proprietăţile acestor substanţe se datoresc faptului că, în molecule, atomii sînt aşezaţi diferit unii faţă de alţii. *Substanţele care au aceeaşi formulă moleculară dar au atomii legaţi diferit în moleculă, şi deci au proprietăţi diferite, se numesc izomeri.* Existenţa izomerilor dovedeşte că pentru identificarea completă a unei substanţe organice nu este suficientă numai cunoaşterea formulei ei moleculare, care nu oglindeşte decît compoziţia şi numărul diferiţilor atomi din moleculă, ci trebuie cunoscut şi modul în care aceştia sînt legaţi între ei, adică trebuie cunoscută *structura moleculei substanţei.* Formula care reprezintă modul de legare a atomilor între ei în moleculă se numeşte *formulă de structură.* Fiecare substanţă îşi are formula ei de structură. Determinarea formulei de structură a unei substanţe se bazează pe cunoaşterea valenţelor atomilor componenţi şi a modului cum sînt satisfăcute valenţele. De exemplu, formula de structură a etanului, C_2H_6, este:



Respectînd valenţa elementelor, această formulă reprezintă singura posibilitate de structură moleculară a etanului. În acest caz nu pot exista izomeri.

Modul cum sînt legaţi atomii între ei se deduce din proprietăţile substanţei, ţinînd seamă de legătura care există între proprietăţile unei substanţe şi structura ei.

Teoria structurii. Structura combinaţiilor organice a fost o problemă mult discutată în trecut. Cînd, la începutul secolului al XIX-lea, numărul combinaţiilor organice cunoscute creştea vertiginos şi începuse să se

cunoască compoziţia lor, s-au emis diferite teorii asupra structurii acestor combinaţii.

Cel care a formulat teoria structurii pe baze teoretice şi experimentale cunoscute pînă atunci a fost *A. M. Butlerov* (1861). Definind structura chimică a unei substanţe drept „relaţia chimică" a fiecărui atom cu ceilalţi atomi din moleculă, adică drept modul cum se leagă atomii între ei, el considera că proprietăţile unei substanţe sînt determinate de natura atomilor componenţi ai moleculei, de numărul acestora, cum şi de structura chimică a substanţei. Prin urmare, moleculele formate din aceiaşi atomi, în acelaşi număr şi legaţi în acelaşi mod, au aceleaşi proprietăţi, adică sînt identice. De aici el a tras concluzia că *pentru fiecare combinaţie individuală poate exista o singură formulă de structură.*

Ca urmare a creării teoriei structurii s-a lămurit *fenomenul izomeriei*, adică a posibilităţii existenţei mai multor substanţe cu aceeaşi formulă moleculară, dar care au proprietăţi fizice şi chimice diferite din cauza structurilor chimice deosebite.

Datorită acestei teorii a fost posibilă prevederea tuturor structurilor existente pentru o formulă moleculară dată, ceea ce a avut o deosebită însemnătate pentru dezvoltarea ulterioară a chimiei organice.

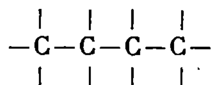
Noţiunea de structură chimică a fost completată în decursul anilor. O etapă importantă o reprezintă introducerea noţiunii de *stereochimie*, adică posibilitatea reprezentării în spaţiu cu trei dimensiuni a legăturilor dintre atomi. Datorită metodelor moderne de cercetare s-au putut determina unghiurile dintre valenţe, precum şi distanţele dintre atomi.

O altă completare importantă a noţiunii de structură chimică o constituie teoria asupra rolului electronilor de valenţă în legătura chimică. Teoria mecanicii cuantice privind electronul aduce o interpretare modernă a legăturii chimice şi a distribuţiei densităţii de electroni. În modul acesta, în lumina concepţiilor moderne actuale, *prin structură chimică se înţelege ordinea şi orientarea legăturilor, distanţele interatomice şi repartiţia densităţii de electroni în molecule.*

Catene de atomi de carbon. Formarea moleculelor organice se face în mod diferit de al moleculelor substanţelor anorganice. Spre deosebire de atomii celorlalte elemente, atomul de carbon se caracterizează prin capacitatea lui de a se uni cu alţi atomi de carbon, formînd *lanţuri* sau *catene.*

Catenele de atomi de carbon pot fi diferite: *liniare*, *ramificate* sau *ciclice.*

Catenele liniare conţin atomii de carbon astfel legaţi încît fiecare atom de carbon este legat de cel mult alţi doi atomi de carbon:



Lungimea unor asemenea catene este foarte variată; în principiul poate fi infinită.

Catenele ramificate conțin mai multe catene de atomi de carbon legate astfel între ele, încît, pe lîngă atomii de carbon legați în lanț, există atomi de carbon legați cu trei, sau chiar patru, atomi de carbon :

```
         |                    |
        -C-                  -C-
   |  |  |  |          |  |  |  |  |  |
  -C--C--C--C-        -C--C--C--C--C--C-
   |  |  |  |          |  |  |  |  |  |
                             -C-
                              |
```

Ciclurile conțin lanțuri de atomi de carbon închise ; ele se mai numesc *inele* sau *nuclee* :

```
                  |  |        V            V
     V          -C--C-       ,C,         ,C,
    ,C,          |  |     >C'   'C<   >C'   'C<
>C'-----'C<     -C--C-     |     |     |     |    etc.
                 |  |     >C-----C<   >C,   ,C<
                                        'C'
                                         Λ
```

Cel mai mic ciclu posibil este format din trei atomi de carbon.

Legături între atomi de carbon. În exemplele arătate, fiecare atom de carbon este legat de un alt atom de carbon, în catenă, prin saturarea reciprocă a unei singure valențe a fiecărui atom de carbon. O asemenea legătură între atomii de carbon se numește *legătură simplă.*

```
   H  H
   |  |          H       H
 H-C--C-H         \C=C/           H-C≡C-H
   |  |          H/    \H
   H  H
```

Legătură simplă — Legătură dublă — Legătură triplă

Valențele atomilor de carbon care nu intervin la formarea catenei sînt saturate cu atomi de alte elemente. Cînd sînt saturate cu atomi de hidrogen, se obțin, schematic, formulele *hidrocarburilor*. În exemplul de mai sus a rezultat formula hidrocarburii cu compoziția C_2H_6 (etan).

În moleculele hidrocarburilor în care atomii de carbon sînt legați între ei prin legături simple, prin celelalte valențe ale atomilor fiind legați atomi de hidrogen, nu mai poate intra nici un alt atom de hidrogen. Asemenea hidrocarburi se numesc *saturate*. Astfel, hidrocarbura cu compoziția C_2H_6 este saturată.

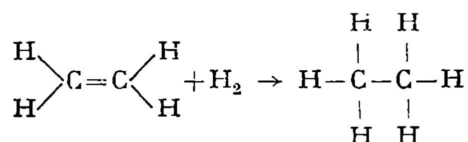
Dacă într-o hidrocarbură care conține atomi de carbon legați prin legături simple se consideră îndepărtați cîte un atom de hidrogen de la

doi atomi de carbon învecinați, rezultă valențe libere, care pot lega atomi de alte elemente, dar care se pot lega și reciproc. În acest din urmă caz, cei doi atomi de carbon se leagă între ei prin două valențe, adică se creează o *legătură dublă*. De exemplu, în hidrocarbura cu compoziția C_2H_4 (etilena) cei doi atomi de carbon sînt legați între ei printr-o legătură dublă : $H_2C{=}CH_2$.

În mod similar se poate considera că dacă se mai îndepărtează cîte un atom de hidrogen de la doi atomi de carbon uniți prin legătură dublă, rezultă două valențe libere, care se pot satura reciproc. În modul acesta, cei doi atomi de carbon învecinați se leagă între ei prin trei valențe, adică se creează o *legătură triplă*. De exemplu, în hidrocarbura cu compoziția C_2H_2 (acetilena) există o legătură triplă între cei doi atomi de carbon : $HC{\equiv}CH$.

Hidrocarburile care conțin în moleculă legături duble sau triple au mai puțini atomi de hidrogen decît moleculele hidrocarburilor saturate cu același număr de atomi de carbon. De exemplu, în cazul hidrocarburilor citate : C_2H_6, C_2H_4 și C_2H_2, care au fiecare cîte doi atomi de carbon, hidrocarbura saturată are șase atomi de hidrogen, pe cînd celelalte au patru, respectiv doi atomi de hidrogen.

Dacă la o hidrocarbură cu legătură dublă sau triplă se desface, în anumite condiții, una sau două din legăturile dintre atomii de carbon, astfel încît aceștia rămîn legați numai cu o singură valență, se mai pot introduce (adiționa) atomi de hidrogen în molecula hidrocarburii respective. De exemplu, dacă în molecula hidrocarburii C_2H_4 se desface legătura dublă introducîndu-se încă doi atomi de hidrogen în moleculă, se obține o moleculă de hidrocarbură saturată avînd compoziția C_2H_6 :



Hidrocarburile care conțin în moleculă atomi de carbon legați prin legături duble sau triple se numesc *hidrocarburi nesaturate*. Caracteristic hidrocarburilor nesaturate este proprietatea lor de a da *reacții de adiție*.

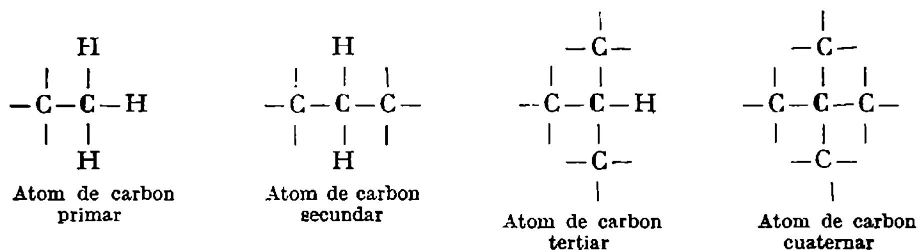
Atomi de carbon primari, secundari, terțiari și cuaternari. În formulele hidrocarburilor saturate, cu catene liniare sau ramificate, nu toți atomii de carbon sînt identici.

Atomii de carbon care se leagă cu o singură valență cu alt atom de carbon și prin trei valențe cu atomi de hidrogen se numesc *primari*.

Atomii de carbon legați prin două valențe cu alți doi atomi de carbon și prin două valențe cu doi atomi de hridrogen se numesc *secundari*.

Atomii de carbon legați prin trei valențe cu trei atomi de carbon și prin o valență cu un atom de hidrogen se numesc *terțiari*.

Atomii de carbon saturați prin toate cele patru valențe cu alți patru atomi de carbon se numesc *cuaternari* :



Radicali. Noțiunea de radical a fost introdusă în chimie de către *Lavoisier*, care însă prin radicali înțelegea ceea ce astăzi se consideră a fi atomi, după cum rezultă din definițiile date de el combinațiilor chimice: „substanțele anorganice sînt alcătuite din radicali simpli, iar substanțele organice sînt alcătuite din radicali compuși".

Ulterior, noțiunea de radical a evoluat. Definiția lui *Liebig*, conform căreia radicalul este o grupă de atomi capabilă să treacă neschimbată dintr-o moleculă în alta, în timpul unei reacții chimice, este valabilă și astăzi.

Cel mai simplu radical derivat de la hidrocarbură este radicalul *metil*, $-CH_3$, care derivă de la metan, CH_4, prin eliminarea unui atom de hidrogen. Ca să formeze o moleculă, radicalul $-CH_3$ trebuie să se unească cu un atom al unui element monovalent. De exemplu, unit cu un atom de hidrogen, radicalul $-CH_3$ formează o moleculă de metan, CH_4 sau, unit cu un atom de clor, formează o moleculă de clorură de metil (clormetan), CH_3Cl. Prin urmare, $-CH_3$ este un radical monovalent.

Dacă din molecula metanului se consideră eliminați doi atomi de hidrogen, rezultă radicalul *metilen* $> CH_2$. Pentru satisfacerea valențelor carbonului, acest radical se poate lega cu doi atomi ai unui element monovalent, de exemplu cu doi atomi de hidrogen, cînd rezultă o moleculă de metan, sau cu doi atomi de clor, cînd rezultă o moleculă de clorură de metilen (diclormetan), CH_2Cl_2. Prin urmare, $>CH_2$ este un radical bivalent.

În mod asemănător, dacă din molecula de metan se consideră eliminați trei atomi de hidrogen, se obține radicalul *metin*, $\geq CH$, un radical trivalent.

Din cele arătate rezultă că radicalii posedă valențe libere (nesaturate). Numărul de atomi monovalenți care trebuie să se adiționeze la radical în vederea formării unei molecule (saturarea valențelor libere) determină valența radicalului.

În reacțiile chimice, radicalii se deplasează în bloc, urmînd legile valenței, ca oricare element.

Grupe funcționale. Cele mai simple combinații ale carbonului cu hidrogenul sînt hidrocarburile saturate. Ele au proprietăți specifice. Modificările aduse în molecula hidrocarburilor influențează proprietățile

acestor substanțe. Astfel, introducînd în molecula unei hidrocarburi saturate o legătură dublă sau triplă, hidrocarburile rezultate capătă o reactivitate specifică (devin nesaturate). Tot așa, dacă unul din atomii de hidrogen ai unei hidrocarburi saturate este înlocuit cu o grupă hidroxil, OH, se obțin substanțe cu proprietăți înrudite între ele: *alcoolii*. De exemplu, prin înlocuirea unui atom de hidrogen din metan cu un hidroxil, se obține un alcool cu formula CH_3-OH (metanol). Substanțele obținute prin înlocuirea unui atom de hidrogen al unei hidrocarburi saturate cu un rest NH_2 (rezultat prin eliminarea unui atom de hidrogen dintr-o moleculă de amoniac) au proprietăți asemănătoare între ele; aceste substanțe sînt *aminele*. De exemplu, de la metan derivă CH_3-NH_2 (metilamina). La fel se pot obține combinații organice care conțin în moleculă restul NO_2 (rezultat prin eliminarea unui hidroxil din molecula acidului azotic) și care au proprietăți asemănătoare; sînt *nitro-derivații*. Un exemplu este CH_3-NO_2 (nitrometanul). Prin urmare, cele mai multe substanțe organice pot fi considerate ca derivați ai hidrocarburilor; moleculele lor sînt formate dintr-un radical de hidrocarbură și diferite grupe de atomi (de exemplu, CH_3-OH, CH_3-NH_2, CH_3-NO_2, CH_3-COOH).

Proprietățile chimice asemănătoare ale mai multor combinații organice sînt datorite atît structurii radicalului de hidrocarbură, cît, mai ales, existenței în moleculă a unei anumite grupe de atomi, grupă identică și prezentă în fiecare din substanțele asemănătoare.

Grupa de atomi care imprimă unei combinații chimice anumite proprietăți se numește *grupă funcțională*. Astfel, grupa funcțională $-OH$, introdusă în molecula hidrocarburilor saturate, imprimă combinațiilor rezultate funcțiunea de alcool, după cum grupa funcțională $-NH_2$ le imprimă funcțiunea de amină, sau grupa funcțională $-NO_2$ le imprimă funcțiunea de nitro-derivat, sau grupa funcțională $-COOH$ le imprimă funcțiunea de acid organic.

Proprietățile combinațiilor organice sînt de fapt rezultate din influența reciprocă dintre radicalul de hidrocarbură și grupa funcțională.

O combinație organică poate să conțină și mai multe grupe funcționale, identice sau diferite.

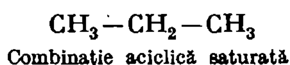
Grupele funcționale alcătuiesc unul din criteriile de sistematizare a combinațiilor organice în diferite clase.

Clasificarea combinațiilor organice. În chimia organică sînt obișnuite două moduri diferite de clasificare. Avînd în vedere că o combinație organică este alcătuită din radicalul unei hidrocarburi și o grupă funcțională, clasificarea se poate face fie după criteriul naturii radicalului, fie după criteriul naturii grupei funcționale.

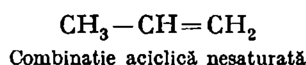
După primul criteriu de clasificare, hidrocarburile sînt considerate baza de clasificare a tuturor combinațiilor organice.

După structura hidrocarburii, adică după forma catenei de atomi de carbon a hidrocarburii de bază, se deosebesc: *combinații aciclice* (sau *alifatice*) și *combinații ciclice* (*izociclice* sau *carbociclice*).

Combinaţiile aciclice se mai pot subîmpărţi în: *combinaţii saturate* şi *combinaţii nesaturate*, după cum atomii de carbon din catenă sînt legaţi între ei prin legături simple sau multiple (duble, triple):

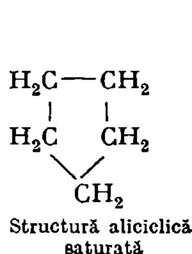


Combinaţie aciclică saturată

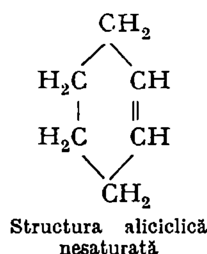


Combinaţie aciclică nesaturată

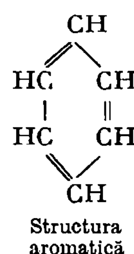
Combinaţiile ciclice se împart şi ele în două mari grupe: *combinaţii aliciclice*, care cuprind combinaţiile ciclice saturate şi nesaturate (în care legăturile între atomii de carbon sînt simple sau duble), şi *combinaţii aromatice*, o clasă de combinaţii care derivă de la benzen, o hidrocarbură de compoziţia C_6H_6, caracterizată printr-o structură anumită:



Structură aliciclică saturată



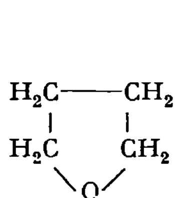
Structura aliciclică nesaturată

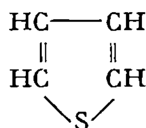


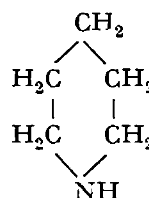
Structura aromatică

Combinaţiile ciclice care, în afară de atomi de carbon, conţin în ciclu şi atomi ai altor elemente (oxigen, sulf, azot) formează clasa *combinaţiilor heterociclice.*

Aceste combinaţii, la rîndul lor, se împart în diferite clase după numărul şi natura atomilor ce formează ciclul. Se dau cîteva exemple:







Toate combinaţiile care conţin în molecula lor şi alte elemente decît carbon şi hidrogen sînt considerate derivaţi ai hidrocarburilor, adică substanţe rezultate prin înlocuirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen din molecula hidrocarburilor cu alţi atomi sau grupe funcţionale. Ele se studiază alături de hidrocarburile respective.

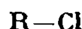
După al doilea criteriu de clasificare, grupa funcțională este considerată baza de clasificare a combinațiilor organice.

După natura grupei funcționale se disting:

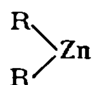
Combinațiile cu legătură dublă: >C=C<

Combinațiile cu legătură triplă: —C≡C—

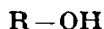
Derivații halogenați ai hidrocarburilor, care conțin un atom de halogen (fluor, clor, brom, iod) legat de un radical de hidrocarbură:



Combinațiile organo-metalice, care conțin un atom de metal legat direct de atomii de carbon ai radicalului:

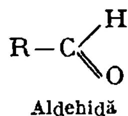


Combinațiile hidroxilice, care conțin grupa —OH legată de un radical de hidrocarbură:

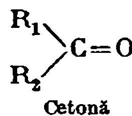


Dacă radicalul provine de la o hidrocarbură aciclică sau aliciclică rezultă *alcooli*, iar dacă provine de la o hidrocarbură aromatică rezultă *fenoli*.

Combinațiile carbonilice, care conțin grupa >C=O, numită *carbonil*. Se deosebesc *aldehidele*, la care grupa >C=O este legată de un atom de hidrogen și de un radical de hidrocarbură, și *cetonele*, la care grupa >C=O este legată de doi radicali de hidrocarbură:

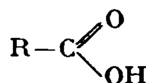


Aldehidă

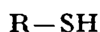


Cetonă

Combinațiile carboxilice sau *acizii*, care conțin grupa funcțională —COOH, numită *carboxil*:

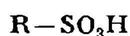


Tioalcoolii sau *tiofenolii*, care conțin grupa funcțională —SH legată de un radical de hidrocarbură :



R—SH

Acizii sulfonici, care conțin grupa funcțională $-SO_3H$ (*sulfoxil*) legată de un radical de hidrocarbură :



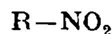
$R-SO_3H$

Aminele, care rezultă din amoniac prin înlocuirea atomilor de hidrogen (1, 2 sau 3) prin radicali organici :



$R-NH_2$

Nitro-derivații, care conțin grupa funcțională $-NO_2$ (*nitro*) legată de un radical de hidrocarbură :



$R-NO_2$

Nitrozo-derivații, care conțin grupa funcțională —NO (*nitrozo*) legată de un radical de hidrocarbură :



R—NO

La clasificarea combinațiilor organice după grupe funcționale mai trebuie deosebite : combinații în compoziția cărora intră o grupă funcțională sau mai multe grupe funcționale identice legate de un radical de hidrocarbură (*funcțiuni simple* sau *multiple*) și combinații care conțin două sau mai multe grupe funcționale diferite legate de același radical de hidrocarbură (*funcțiuni mixte*).

Grupele funcționale pot fi : *monovalente*, *bivalente*, *trivalente*, după cum înlocuiesc unul, doi, trei atomi de hidrogen din molecula unei hidrocarburi. De exemplu, grupa hidroxil, —OH, este monovalentă, grupa carbonil, >CO, este bivalentă, grupa carboxil, —COOH, este trivalentă.

O categorie aparte o reprezintă derivații acidului carbonic în care, prin toate valențele, carbonul este legat de alte elemente decît hidrogenul.

NOŢIUNI DESPRE IZOMERIE

Prin *izomerie* se înţelege fenomenul datorită căruia două sau mai multe substanţe care au aceeaşi compoziţie chimică şi aceeaşi masă moleculară, adică aceeaşi formulă moleculară, posedă o structură diferită şi deci proprietăţi fizice şi chimice diferite. Substanţele respective se numesc *izomeri*. Izomeria este un fenomen foarte des întîlnit la substanţe organice. Cu creşterea numărului de atomi din molecule creşte şi numărul de izomeri posibili. Marele număr al compuşilor organici este cauzat şi de posibilitatea existenţei izomeriei.

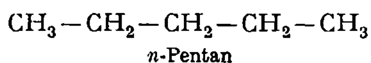
Există mai multe tipuri de izomerie. Ca o primă clasificare se menţionează : *izomeria de structură* şi *izomeria spaţială.*

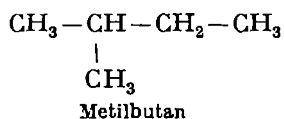
IZOMERIA DE STRUCTURĂ

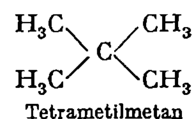
La izomeria de structură, izomerii se deosebesc în ceea ce priveşte structura lor, mai exact structura lor privită în plan. Ei pot avea acelaşi substituent legat la diferiţi atomi într-o catenă, sau aceiaşi substituenţi în poziţii relative diferite într-un ciclu, sau duble sau triple legături în poziţie diferită, sau diferenţe la înşiruire în catenă a atomilor.

Izomeria de catenă este o formă de izomerie de structură în care două sau mai multe substanţe cu aceeaşi compoziţie diferă prin modul de legare a atomilor care formează structura esenţială a substanţei.

Acest tip de izomerie, în prima concepţie, se referă la compuşi cu catenă deschisă. El poate fi ilustrat prin exemplul : pentan normal, metilbutan, tetrametilmetan, toţi avînd aceeaşi formulă brută C_5H_{12} :

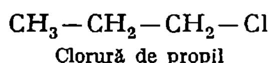

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
n-Pentan

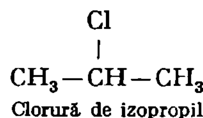

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$
Metilbutan


$(H_3C)_2C(CH_3)_2$
Tetrametilmetan

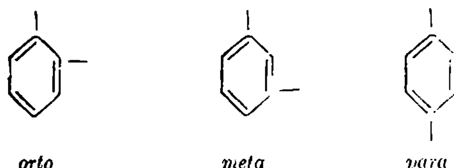
Izomerii de catenă se deosebesc relativ puţin între ei în ceea ce priveşte proprietăţile fizice şi chimice.

Izomeria de poziţie este forma de izomerie de structură în care două sau mai multe substanţe avînd aceeaşi compoziţie se deosebesc prin poziţia ocupată de dubla legătură, de un substituent sau prin poziţiile relative a două sau mai mulţi substituenţi. Ca exemplu se arată izomeria între clorurile de propil şi de izopropil :


$CH_3-CH_2-CH_2-Cl$
Clorură de propil

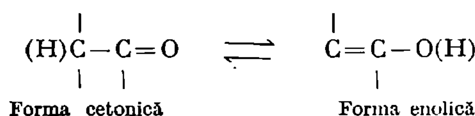

$CH_3-CH(Cl)-CH_3$
Clorură de izopropil

sau izomeria între derivaţii *orto*, *meta*, *para* ai unui nucleu aromatic:

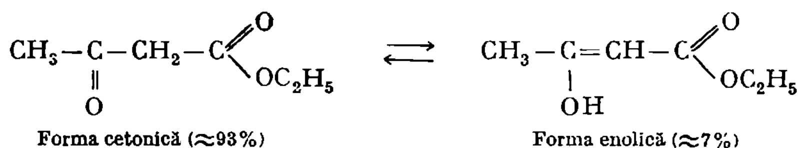


În cazul izomerilor de poziţie, proprietăţile lor chimice se deosebesc mai mult decît în cazul izomerilor de catenă.

Tautomeria este o izomerie datorită unei transpoziţii intermoleculare, în urma căreia o substanţă poate exista în două forme izomere care se găsesc în echilibru şi se deosebesc prin locul unui atom de hidrogen şi al unei duble legături. Substanţa poate reacţiona în concordanţă cu una din structuri, în funcţie de condiţiile de reacţie şi de alte substanţe prezente. Un exemplu de tautomerie sînt sistemele ceto-enolice:



cum este acetilacetatul de etil, denumit uzual ester acetilacetic, care, în condiţii normale, se găseşte în echilibrul următor:



Tot aşa, deşi cianamida este cunoscută într-o singură formă, există derivaţi ai ei care derivă de la următoarele forme tautomere:



În cazul cînd cele două forme tautomere au o existenţă proprie, fenomenul se mai numeşte *izomerie dinamică* sau *desmotropie*. De obicei, însă, ele sînt interconvertibile, compusul existînd ca un amestec al celor două forme în echilibru.

IZOMERIA SPAŢIALĂ (STEREOIZOMERIA)

Formulele de structură clasice arată modul în care sînt legaţi atomii într-o moleculă, dar nu dau nici o indicaţie asupra aşezării relative a atomilor în spaţiu, adică asupra *configuraţiei* moleculelor. *Stereochimia* completează cunoştinţele despre structura combinaţiilor organice prin faptul că indică elementele geometrice relative la moleculă, forma, simetria şi dimensiunile ei; ea explică existenţa *izomeriei spaţiale* sau a *stereoizomeriei*.

Izomeria spaţială, izomeria ***de configuraţie*** sau ***stereoizomeria*** (în lb. greacă : *stereos* = spaţiu) este o formă de izomerie la care două substanţe avînd aceeaşi compoziţie şi constituţie, diferă prin poziţiile relative în spaţiu ale unor atomi constituenţi (sau grupe constituente) din moleculă.

Izomeria spaţială este de două tipuri : ***izomeria geometrică*** **şi** ***izomeria optică.***

IZOMERIA GEOMETRICĂ

Modelul tetraedric al atomului de carbon. Încă din 1874, ***van't Hoff*** a preconizat că atomul de carbon are patru valenţe identice şi orientate în spaţiu înspre cele patru colţuri ale unui tetraedru regulat, al cărui centru este ocupat de atomul de carbon, unghiul între două valenţe fiind de 109°28′ (fig. 17).

Modelul tetraedric al atomului de carbon a permis precizarea existenţei unor derivaţi stereoizomeri ai etilenei.

Principiul rotaţiei libere. Conform teoriei stereochimice clasice, legătura simplă între doi atomi de carbon, C—C, dintr-o combinaţie se reprezintă unind cele două tetraedre ale atomilor de carbon printr-un vîrf al lor (fig. 18). Ca urmare, ţinînd seama de poziţiile relative ce pot fi ocupate de diferiţi substituenţi legaţi la atomul de carbon, ar trebui să existe mai mulţi izomeri sterici (spaţiali). Astfel, la un compus de tipul $R_1H_2C-CH_2R_2$ ar trebui să existe izomerii sterici corespunzători *formulelor de confi-*

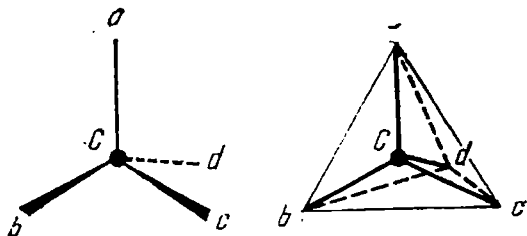


Fig. 17. Modelul tetraedric al atomului de carbon.

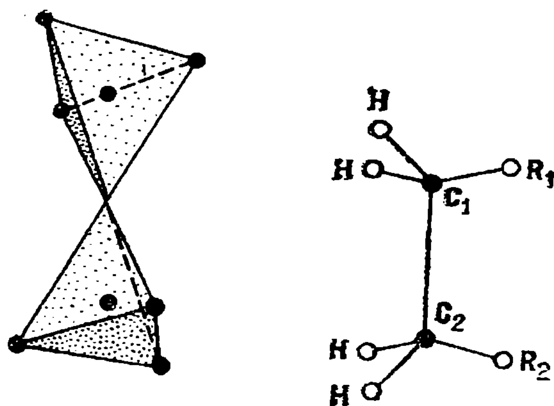


Fig. 18. Reprezentarea spaţială a unei legături simple.

guraţie din fig. 19. În realitate însă, aşa cum au dovedit şi cercetări experimentale, unei formulări cum este indicată mai sus, îi corespunde numai o singură substanţă. De exemplu, dacă R_1 este un atom de clor şi R_2 o grupă funcţională —OH, substanţa corespunzătoare este CH_2Cl-CH_2OH, etilenclorhidrina, care nu are izomeri.

Lipsa existenței unei izomerii a fost explicată prin *principiul rotației libere* (*van't Hoff*), conform căruia doi atomi de carbon uniți printr-o legătură simplă nu formează un sistem rigid, ci se pot roti liberi, împreună cu substituenții lor, în jurul legăturii comune C—C.

Principiul rotației libere este însă oarecum limitat, întrucît se cunosc compuși în care rotația liberă în jurul unei legături simple se face mai anevoios (*rotație restrînsă*) sau este chiar împiedicată.

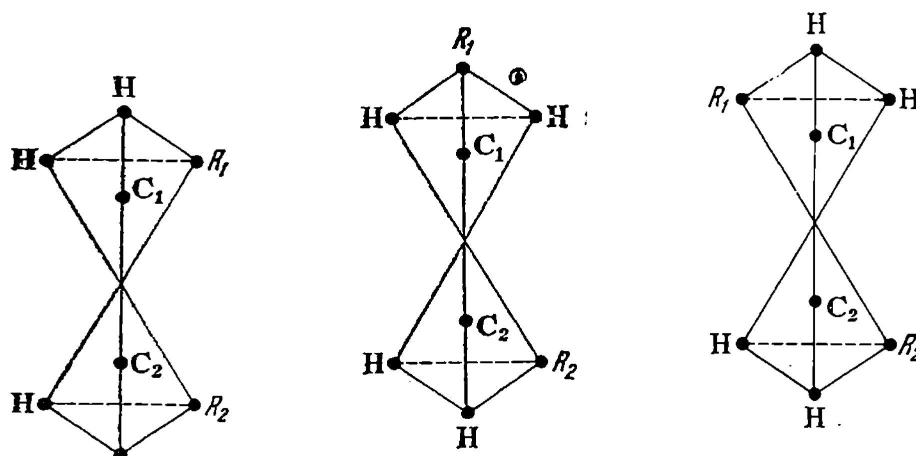


Fig. 19. Pozițiile relative ipotetice ale substituenților în cazul a doi atomi de carbon legați între ei printr-o legătură simplă.

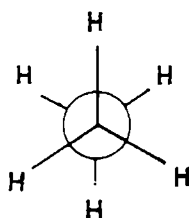
Concepția despre restrîngerea rotației libere în jurul unei legături simple dintr-o moleculă a fost dedusă teoretic și confirmată pe cale experimentală.

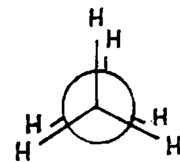
Pentru prima dată s-a admis o restricție a rotației libere în jurul unei legături simple în cazul etanului.

Molecula etanului poate fi considerată alcătuită din două grupe metil, $—CH_3$, unite printr-o legătură simplă. Teoretic ar trebui ca prin rotirea celor două grupe metil în jurul axei C—C, ca urmare a pozițiilor diferite pe care le pot ocupa atomii de hidrogen între ei, să rezulte mai multe *conformații*. Prin *conformații se înțeleg diferitele poziții spațiale ale atomilor într-o moleculă organică care, prin rotiri în jurul unei simple legături, pot fi trecute una în alta.* Fiecare conformație este caracterizată printr-un conținut de energie. La etan, conformația cea mai săracă în energie, deci cea mai stabilă, este aceea cînd cei șase atomi de hidrogen din moleculă tind să se îndepărteze cît mai mult între ei, conducînd la o așa-numită *conformație intercalată* (fig. 20); conformația cea mai bogată în energie, deci cea mai nestabilă, este *conformația eclipsată* sau *acoperită* (fig. 21). În cursul unei rotiri complete de 360°, molecula etanului adoptă de trei ori o configurație stabilă și de trei ori o configurație nestabilă. Pentru trecerea dintr-o conformație stabilă în alta, trebuie învinsă o *barieră de energie*, în timpul rotației. În cazul etanului, această barieră

de energie este de circa 3 kcal/mol; ea se datorește respingerii reciproce a celor șase atomi de hidrogen, cîte trei pentru fiecare atom de carbon, atunci cînd în timpul rotației, de la o conformație intercalată la alta, sînt obligați să treacă printr-o poziție eclipsată de energie înaltă.







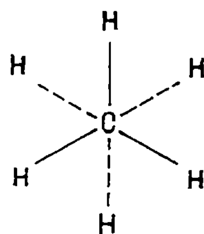


Fig. 20. Conformația intercalată a moleculei de etan.

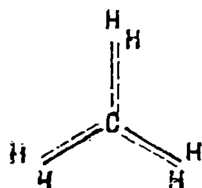


Fig. 21. Conformația eclipsată a moleculei de etan.

În general, bariera de energie este prea mică pentru a conduce la conformații izolabile și deci la apariția fenomenului de izomerie.

Izomeria cis-trans. Cînd în molecula unei combinații chimice doi atomi de carbon sînt uniți printr-o legătură dublă, sistemul devine parțial rigid, ceea ce are drept urmare împiedicarea rotației libere.

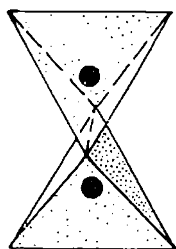


Fig. 22. Reprezentarea spațială a unei legături duble.

În modelul tetraedric, o dublă legătură se reprezintă unind cele două tetraedre printr-o muchie (fig. 22); centrele tetraedrelor și vîrfurile libere sînt situate în același plan. Ca urmare rotirea celor două tetraedre în jurul axei C—C de la etan nu mai este posibilă la etilenă.

Dacă cu ajutorul formulelor spațiale se reprezintă un derivat al etilenei, o combinație de tipul $R_1R_2C{=}CR_2R_1$, cei doi substituenți R_1, respectiv R_2, pot lua două poziții spațiale diferite față de planul format de dubla legătură și cei doi atomi de carbon: ambii substituenți R_1 (sau R_2) se găsesc de aceeași parte a planului sau un substituent

se găseşte de o parte şi celălalt, de altă parte a planului. Aceasta se poate reprezenta prin formule de proiecţie, introduse de *E. Fischer*, care sînt obţinute prin proiectarea întregului sistem pe planul format de centrele şi vîrfurile libere ale tetraedrelor (fig. 23).

Substituenţii care se află de aceeaşi parte a dublei legături, deci învecinaţi, se găsesc între ei în poziţia *cis*, iar substituenţii care se găsesc de o parte şi de alta a dublei legături, deci la distanţă maximă, sînt în poziţia *trans*.

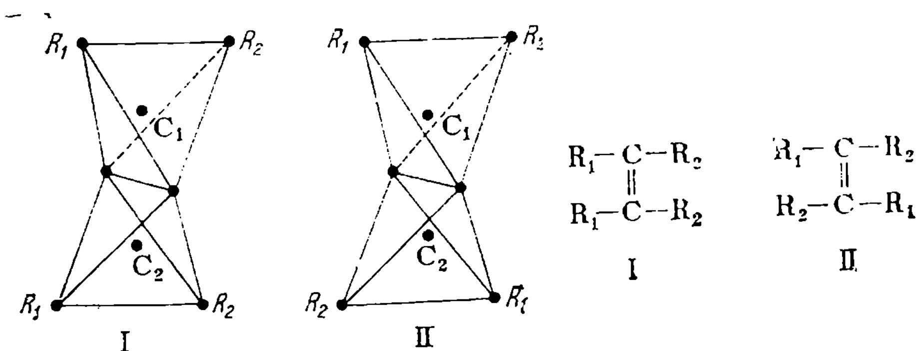
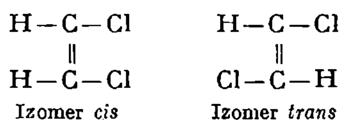


Fig. 23. Formulele de configuraţie şi de proiecţie ale unor izomeri geometrici.

Acest tip de stereoizomerie este denumită *izomerie geometrică* sau *izomerie cis-trans* (*v. Baeyer*, 1888).

În lumina teoriei legăturii chimice, împiedicarea rotirii în jurul axei C—C se explică prin hibridizarea de tip sp^2 a atomilor de carbon, care permite aşezarea celor şase atomi ai etilenei într-un plan şi, ca urmare, apariţia izomerilor *cis-trans* la derivaţii etilenei.

O substanţă care are o structură formată din o dublă legătură cu cel puţin doi substituenţi la atomii de carbon, are doi izomeri : un izomer *cis* şi un izomer *trans*. Astfel, pentru 1,2-dicloretilenă, ClHC=CHCl, rezultă două forme stereoizomere diferite :



Aceşti izomeri se cunosc în realitate.

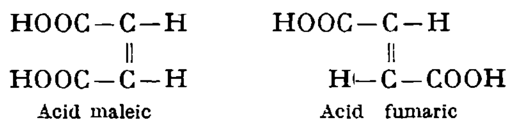
Combinaţiile *cis-trans* se deosebesc între ele în ce priveşte proprietăţile fizice şi chimice. De exemplu, la 1,2-dicloretilena, forma *cis* are punctul de topire —80,5°C, pe cînd forma *trans* are punctul de topire —50°C. La doi substituenţi identici, forma *trans* prezintă un centru de simetrie; momentele de grupă se compensează şi deci momentul electric al moleculei este nul. La forma *cis*, momentul electric al moleculei are o valoare finită (de exemplu, *cis*-1,2-dicloretilenă are μ = 1,89 D).

Diferența de energie dintre cele două forme izomere este mică; totuși forma *trans* este mai săracă decît forma *cis*. De aceea, pentru transformarea formei *trans* în forma *cis* este necesară o anumită energie de izomerizare, care poate fi dată sub formă de căldură sau cuante de lumină.

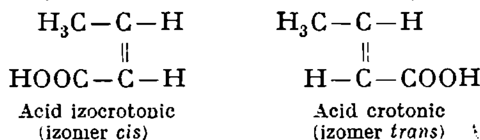
Trecerea din forma *cis* în forma *trans* (*transpoziția cis-trans*) se explică prin desfacerea (*homoloiza*) în starea excitată a moleculei, a perechii de electroni π din dubla legătură C=C, în doi electroni necuplați (stingheri), ceea ce permite rotația jumătăților de moleculă cu 180°, după care urmează stabilizarea sistemului prin restabilirea sistemului dublei legături C=C, adică formarea izomerului geometric.

Prin înlăturarea dublei legături în izomerii *cis* și *trans* în urma adiției altor atomi sau grupe de atomi, dispare izomeria. Aceasta dovedește că dubla legătură și structura moleculei, condiționată de aceasta, sînt cauzele izomeriei. De îndată ce dubla legătură dispare în urma unei adiții, iar hibridizarea sp^2 trece în sp^3, legătura simplă C—C rezultată are posibilitatea rotirii libere.

Izomeria *cis-trans* a fost dovedită pentru prima dată în cazul acidului etilendicarboxilic, HOOC—HC=CH—COOH (*Wislicenus*, 1887), la care izomerul *cis* se numește *acid maleic*, iar izomerul *trans* se numește *acid fumaric*:



Un exemplu de substanță care are o structură formată din o dublă legătură cu trei substituenți diferiți la atomii de carbon este acidul crotonic, CH_3—CH=CH—COOH, care există sub forma unui izomer *cis*, numit *acid izocrotonic* și a unui izomer *trans*, *acidul crotonic* propriu-zis:



Se cunosc foarte multe exemple de izomeri *cis-trans* ai derivaților etilenici; nu totdeauna s-a reușit însă izolarea lor, din cauză că separarea lor nu este realizabilă, sau datorită instabilității unuia din izomeri.

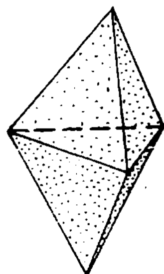


Fig. 24. Reprezentarea spațială a unei legături triple.

Combinațiile care conțin atomi de carbon legați prin triplă legătură nu formează stereoizomeri. Modelul triplei legături, după van't Hoff, este o față comună între două tetraedre (fig. 24); cele două grupe R_1 și R_2 fiind coliniare cu atomii de carbon nu se pot îndeplini condițiile necesare izomerii geometrice.

Stereoizomeria la compuși ciclici. Un caz special de izomerie spațială îl prezintă sistemele care conțin un ciclu saturat cu cel puțin șase atomi de carbon. La asemenea cicluri, atomii nu sînt așezați în același plan și deci nu

mai există tensiunea în ele (v. „Teoria tensiunii în ciclu"). Astfel, ciclohexanul, reprezentat de obicei sub forma unui hexagon regulat, în realitate are molecula spațială. Se pot imagina două molecule izomere, de conformație diferită : *forma scaun și forma baie.* În forma scaun, cei șase atomi de carbon sînt dispuși alternativ în două plane paralele conținînd cîte trei atomi de carbon; în forma baie, atomii de carbon C_1 și C_4 se găsesc de aceeași parte a planului format din ceilalți patru atomi de carbon

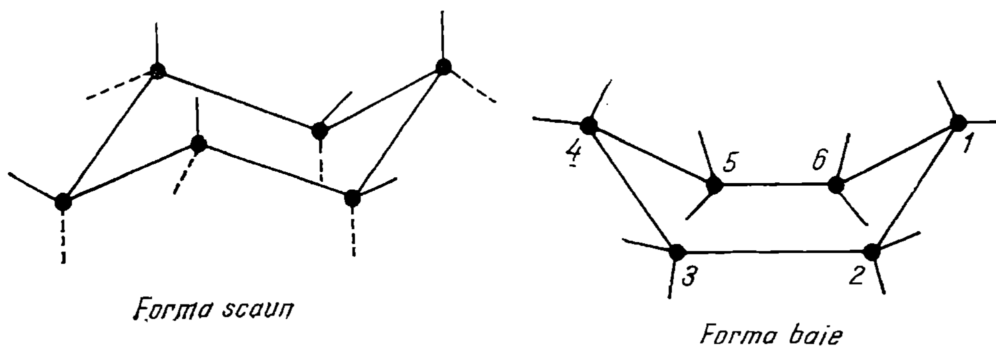


Fig. 25. Conformațiile ciclohexanului.

(fig. 25). Acești doi izomeri nu au fost izolați, însă cercetări cu raze X au arătat că în vaporii de ciclohexan, moleculele au forma scaun. Aceasta este mai stabilă din punct de vedere energetic decît forma baie.

Cauza instabilității formei baie, mai bogată în energie, este poziția nefavorabilă, eclipsată, ce apare la două legături C—C (C_2—C_3; C_5—C_6)

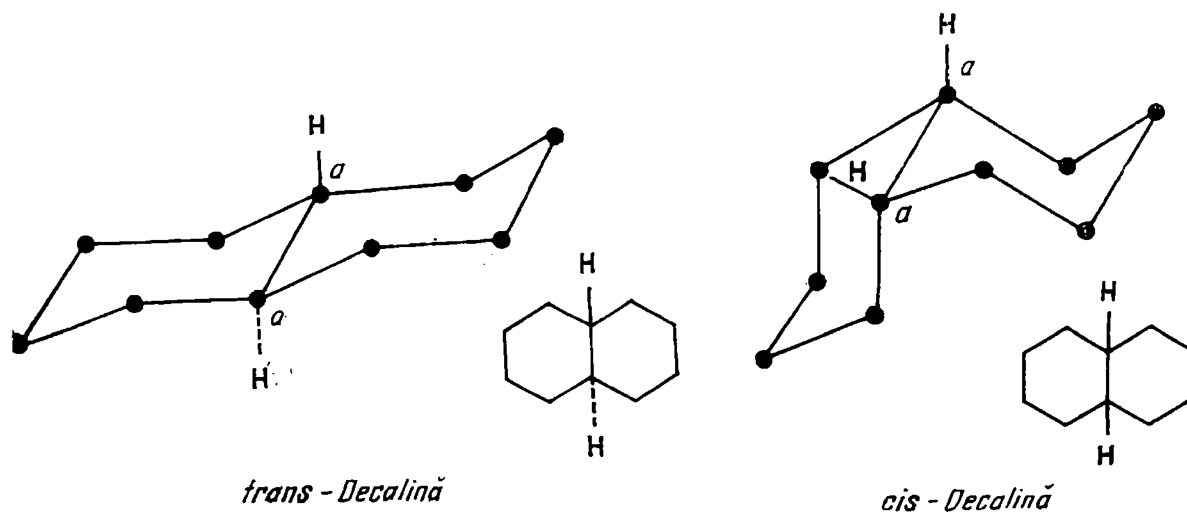


Fig. 26. *trans*-Decalina și *cis*-Decalina.

ceea ce nu se observă pentru forma scaun, la care toate pozițiile sînt intercalate. Bariera de energie care separă cele două forme este de circa 6 kcal/mol.

Decahidronaftalina (decalina) conține două cicluri ciclohexanice alipite, de conformație scaun. După dispoziția celor două cicluri condensate se deosebește : *trans*-decalina și *cis*-decalina (fig. 26). Dintre aceste două forme, forma *trans* este mai stabilă ; diferența de energie față de forma *cis* este însă numai de 2,4 kcal/mol.

IZOMERIA OPTICĂ

Atomul de carbon asimetric. Dacă la un atom de carbon sînt legați patru substituenți identici, atunci atomul de carbon are o structură simetrică, cei patru substituenți așezîndu-se în vîrfurile unui tetraedru regulat, în al cărui centru se găsește atomul de carbon. Un exemplu îl prezintă molecula de metan, CH_4, sau de tetraclorură de carbon, CCl_4.

Dacă la atomul de carbon sînt legați patru radicali diferiți, acesta poartă denumirea de *atom de carbon asimetric.*

Van't Hoff și *Le Bel* (1874) au arătat că existența în moleculă cel puțin a unui atom de carbon asimetric este cauza activității optice a unor substanțe.

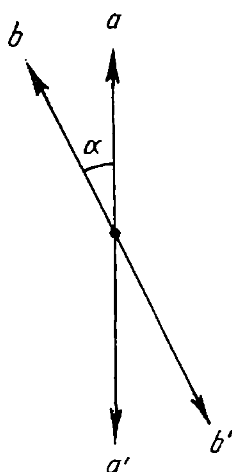


Fig. 27. Planul de deviere a luminii polarizate.

Activitatea optică. Unele substanțe au proprietatea de a roti cu un anumit unghi planul luminii polarizate, atunci cînd sînt străbătute de o rază de lumină polarizată. Aceasta înseamnă că dacă raza luminii polarizate se găsește în planul *aa'* înainte de a intra în substanță, după ce lumina a străbătut substanța, ea se găsește într-un plan *bb'*, deviat față de planul inițial cu un unghi α (fig. 27).

Substanțele care manifestă proprietatea de a roti planul luminii polarizate cînd sînt străbătute de aceasta se numesc *optic active.* Cele care deviază planul luminii polarizate spre dreapta (în sensul mersului acelor ceasornicului) se numesc *dextrogire* și se notează cu semnul (+), scris înaintea numelui substanței, iar cele care deviază planul luminii polarizate spre stînga se numesc *levogire* și se notează cu semnul (—). De exemplu, alcool (+)-amilic optic activ, acid (+)-lactic, (—)-glucoză.

Proprietatea de a devia planul luminii polarizate, adică *activitatea optică*, o prezintă multe substanțe. Unele dintre ele, cum sînt cuarțul, cloratul de potasiu etc. manifestă această proprietate numai cînd se găsesc în stare cristalină; de îndată ce sînt în stare topită sau dizolvată, ele nu mai prezintă activitate optică.

Faptul că unele substanțe în stare cristalină sînt optic active, iar în stare dizolvată sau în stare de vapori, adică dispersate molecular, nu mai sînt optic active, arată că la asemenea substanțe proprietatea de a fi optic active este legată de structura lor cristalină și nu de structura moleculelor lor.

Sînt însă alte substanțe, ca alcoolul amilic, acidul tartric, glucoza etc. care sînt optic active atît în stare solidă, cît și în stare de vapori sau în soluție. La asemenea substanțe, activitatea este cauzată de o anumită structură a moleculelor lor.

S-a constatat că pentru fiecare compus chimic care este optic activ există un alt compus chimic cu aceleași proprietăți chimice și fizice, care se deosebește însă de primul prin faptul că deviază planul luminii polarizate cu același unghi, însă în sens contrar.

Izomerii care au aceleași proprietăți fizice și chimice, dar care se deosebesc între ei prin însușirea de a devia planul luminii polarizate cu același unghi, însă în sens opus, se numesc antipozi optici sau enantiomeri.

Existența izomeriei optice a fost observată pentru prima dată de *L. Pasteur*, care, în 1848, a enunțat următoarea lege fundamentală: *„Fiecărui compus optic activ îi corespunde un al doilea compus, de asemenea optic activ, avînd unghiurile de rotație egale ca valoare, dar opuse ca sens"*.

Încă înainte de a se cunoaște bine teoria structurii substanțelor, L. Pasteur a afirmat că substanțele sînt optic active dacă au molecule asimetrice, principiu care a fost confirmat de observațiile lui van't Hoff și Le Bel.

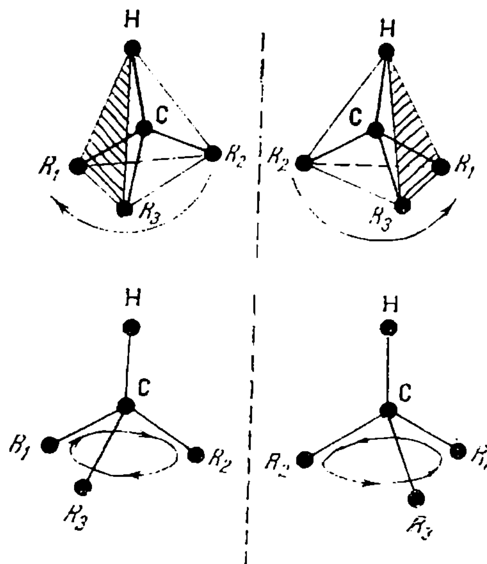
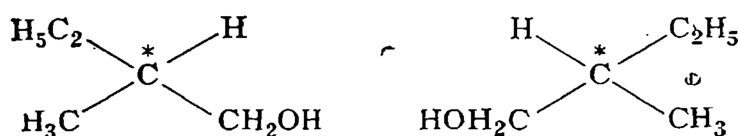


Fig. 28. Așezarea substituenților față de atomul de carbon.

Într-adevăr, așezarea celor patru substituenți diferiți ai atomului de carbon se poate face numai în două moduri (fig. 28). Cele două forme care rezultă sînt nesuperpozabile, adică se comportă între ele ca obiectul și imaginea lui în oglindă sau ca mîna dreaptă față de mîna stîngă (*struc-*

turi enantiomorfe). Ele nu se pot suprapune nici prin rotaţie, nici prin translaţie, adică nu au un plan de simetrie.[1]) Un exemplu îl prezintă alcoolul amilic optic activ, $C_2H_5-CH(CH_3)-CH_2OH$. Se observă că de un atom de carbon sînt legaţi patru substituenţi diferiţi : $-C_2H_5$, $-H$, $-CH_3$, $-CH_2OH$. Acest atom de carbon este deci asimetric. (Pentru diferenţiere se notează cu o steluţă $\overset{*}{C}$).

Repartiţia substituenţilor în jurul atomului de carbon asimetric se poate face în două moduri diferite :



În modul acesta configuraţia unei molecule este ca imaginea în oglindă a celeilalte molecule (fig. 29).

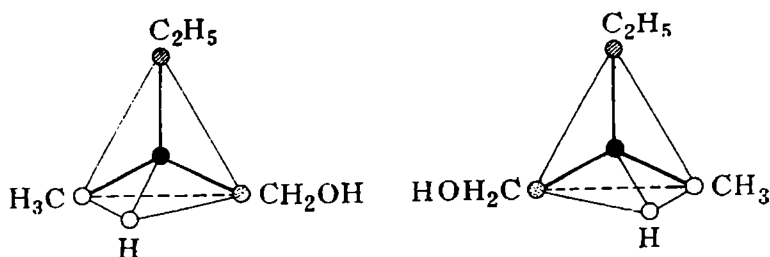


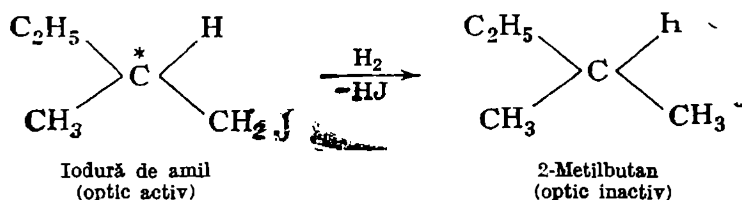
Fig. 29. Formulele spaţiale ale alcoolilor amilici optic activi.

Una din forme este izomerul dextrogir, iar cealaltă, izomerul levogir, după cum rotesc planul de polarizare a luminii la dreapta sau la stînga. Unul faţă de altul, aceşti izomeri sînt antipozi optici.

Dacă de un atom de carbon sînt legaţi doi substituenţi identici, substanţa respectivă nu mai este optic activă. Într-adevăr, dacă doi substituenţi sînt identici, înseamnă că prin ceilalţi doi substituenţi şi prin atomul de carbon se poate trece un plan, care va fi planul de simetrie al moleculei. Prin aceasta dispare asimetria moleculei şi deci activitatea optică a substanţei. Astfel, dacă se tratează, de exemplu, iodura de amil cu hidrogen în stare născîndă, iodul este înlocuit prin hidrogen, obţinîndu-se 2-metil-butan, C_2H_5-$CH(CH_3)-CH_3$, substanţă care este optic

[1]) Se numeşte *plan de simetrie* un plan care taie un obiect în două jumătăţi, astfel încît o jumătate se comportă faţă de cealaltă ca obiectul şi imaginea lui în oglindă.

inactivă, deoarece la atomul de carbon central sînt legați doi radicali identici (CH_3).



După cum se știe, izomerii care se deosebesc între ei prin așezarea spațială a atomilor în moleculă sînt *stereoizomeri*: izomerii optici sînt deci stereoizomeri.

Măsurarea activității optice. Unghiul α cu care diferite substanțe optic active deviază planul luminii polarizate variază cu diferiți factori: cu natura substanței, cu grosimea stratului străbătut de lumină, cu temperatura și, în cazul soluțiilor, cu concentrația soluției. De asemenea, avînd în vedere că măsurătorile unghiului de deviere se fac cu lumină monocromatică, trebuie indicată și lungimea de undă a luminii. (De obicei se folosește lumina de sodiu, adică linia *D* din spectrul sodiului, $\lambda = 5890$ Å.) Practic, unghiurile de rotație se măsoară cu polarimetrul. Pentru a putea exprima în mod exact mărimea activității optice a diferitelor substanțe, în soluție sau în stare pură, se recurge la noțiunea de *rotație specifică*, notată cu $[\alpha]$.

Dacă α este unghiul de deviere (citit la polarimetru) al unui strat de l dm grosime dintr-o substanță pură, de densitate d, atunci rotația specifică este dată de expresia:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{l d}$$

În cazul soluțiilor se ține seamă și de concentrație, respectiv de c g substanță existentă în 100 ml soluție; în acest caz, expresia rotației specifice este:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha\, 100}{l\, c}$$

De aici rezultă că *rotația specifică poate fi definită drept unghiul cu care este deviat planul luminii polarizate, cînd lumina trece printr-un strat de 1 dm grosime al unei soluții de 1 g substanță optic activă în 1 ml soluție.*

Rotația specifică mai poate varia și cu natura dizolvantului.

O dată cu valoarea rotației specifice se indică și sensul de rotație a planului luminii polarizate, la dreapta sau la stînga. De exemplu, rotația specifică a alcoolului amilic levogir, la 20°C, în lumina de sodiu, este $-5°,9$.

Racemici. În natură se întîlnesc numeroase substanţe optic active. S-a constatat, însă, că dacă se prepară pe cale de sinteză substanţe care conţin atomi de carbon asimetrici, ele îndeplinesc condiţiile unei substanţe optic active, dar nu deviază planul luminii polarizate. Acest fapt este datorit existenţei în produsul de sinteză atît a moleculelor dextrogire, cît şi a moleculelor levogire în amestec echimolecular (deoarece condiţiile de sinteză sînt identice pentru ambele tipuri de molecule). Devierile planului de polarizare sînt deci compensate şi produsul de sinteză este inactiv. Asemenea amestecuri de substanţe se numesc *forme racemice* sau *racemici*. Ele se notează cu (±). De exemplu acid (±)-lactic.

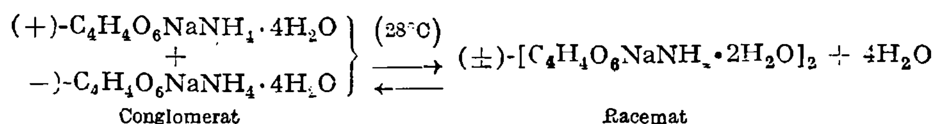
În stare gazoasă, lichidă sau dizolvată, racemicul este format dintr-un amestec al celor doi antipozi; în stare cristalină însă, el poate exista în trei forme diferite: *conglomerate*, *combinaţii racemice* (*racemate*) şi *cristale mixte* (*pseudoracemate*).

Conglomeratele sînt amestecuri mecanice de cristale levogire şi cristale dextrogire, între care nu există combinaţie chimică.

Combinaţiile racemice (*racemate*) sînt combinaţii moleculare ale celor doi antipozi optici; formarea lor poate fi comparată cu formarea unei sări duble. Deoarece în soluţie sau în stare de vapori combinaţia racemică se descompune în componente, adică în cei doi antipozi optici, înseamnă că comportarea ei crioscopică, conductibilitatea, densitatea şi reactivitatea chimică sînt identice cu cele ale antipozilor optici. Combinaţia racemică se deosebeşte însă de aceştia, nu numai prin activitate optică, ci şi prin proprietăţile caracteristice fazei solide (adică punct de topire, solubilitate etc.); de asemenea, conţinutul de apă de cristalizare poate fi diferit. De exemplu, acidul tartric racemic cristalizează cu o moleculă de apă, pe cînd cel activ cristalizează fără apă.

Cristalele mixte (*pseudoracemate*) sînt soluţii solide ale antipozilor optici, fără combinaţii chimice. Ele se aseamănă cu cristalele mixte reale, adică cristalele care conţin două săruri în proporţii nestoechiometrice.

Forma în care se separă o substanţă racemică dintr-o soluţie sau topitură, adică sub formă de conglomerat, combinaţii racemice sau cristale mixte, depinde de temperatura la care are loc cristalizarea. Fiecare din aceste forme este stabilă într-un anumit domeniu de temperatură. De exemplu, tartratul de amoniu şi sodiu se separă la temperaturi peste 28°C sub formă de racemat, iar sub 28°C, sub formă de conglomerat:



Separarea (*scindarea*) *racemicilor în antipozi optici.* Separarea racemicilor în componente optic active este o problemă importantă, dar destul de greu de realizat, ţinînd seamă de identitatea proprietăţilor celor doi antipozi. Există trei metode de scindare, toate elaborate de Pasteur.

a) *Separarea spontană* constă în alegerea mecanică a antipozilor. Ea este posibilă cînd din soluția unui racemat se separă la o cristalizare foarte lentă ambii antipozi (în cazul cînd sînt mai greu solubili decît racematul). Separarea se face după aspectul exterior al cristalelor. Pasteur a separat astfel (cu ajutorul unei pensete) cristalele de tartrat de sodiu și amoniu dextrogire de cele levogire (ceea ce este posibil numai sub 28°C). În fig. 30 sînt reprezentate cristalele de tartrat de sodiu și amoniu dextrogir și levogir. Se observă deosebirea între ele prin așezarea asimetrică a fețelor.

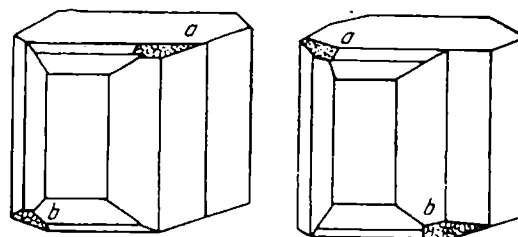


Fig. 30. Cristale de tartrat de sodiu și amoniu.

Metoda de separare spontană este greu de aplicat în practică, deoarece necesită o cristalizare în condiții determinate, pe lîngă faptul că conglomeratul se separă mai rar decît combinația racemică. Combinația racemică nu poate fi scindată în modul acesta, deoarece, fiind combinație moleculară, cristalizează unitar din soluție.

b) *Separarea pe cale biochimică* se bazează pe observațiile lui Pasteur că ciuperci sau bacterii care cresc în soluțiile unor combinații racemice, se hrănesc numai cu unul din antipozi, lăsînd celălalt neatins. Astfel, ciuperca *Penicillium glaucum* crescută într-o soluție conținînd (±)-tartrat de amoniu asimilează antipodul dextrogir și lasă neatins antipodul levogir. În modul acesta se poate izola numai unul din antipozii optici din amestecul racemic.

c) *Separarea pe cale chimică* este metoda cea mai des aplicată pentru scindarea unui racemic în antipozi optici. Principiul pe care se bazează această metodă este faptul că dacă se combină un racemic cu o substanță optic activă, atunci rezultă două substanțe care nu mai sînt antipozi. De exemplu, pentru a scinda un acid racemic, cum este acidul tartric, el se combină cu o bază optic activă, cum este (+)-cinconina (un alcaloid). În urma combinării rezultă două săruri : una compusă din acidul (+)-tartric și (+)-cinconină și cealaltă, din acidul (—)-tartric și (+)-cinconină. Aceste săruri nu sînt antipozi optici (atomul de carbon al cinconinei este + în ambele săruri), ci *diastereoizomeri*; ele au o solubilitate diferită și se pot separa prin cristalizare fracționată. După separarea sărurilor, ele se tratează cu hidroxid de sodiu sau un acid mineral; dintr-o sare se separă cinconina și acidul (+)-tartric, iar din a doua sare, cinconina și acidul (—)-tartric.

Izomeria optică a unor compuși organici ce conțin în moleculă mai mulți atomi de carbon asimetrici. Substanțele care conțin în moleculă un singur atom de carbon asimetric, de exemplu alcoolul amilic, acidul

lactic etc., se prezintă sub forma a doi izomeri optic activi, care pot forma un amestec racemic.

Sînt însă și substanțe care au mai mulți izomeri optici. Existența unui număr mai mare de izomeri optici ai unei substanțe organice se datorește prezenței a cel puțin doi atomi de carbon asimetrici în molecula ei. Cu cît numărul atomilor de carbon asimetrici este mai mare, cu atît numărul izomerilor optic activi și inactivi este mai mare.

Pentru înțelegere, se consideră cazul general cel mai simplu, și anume al unei substanțe cu doi atomi de carbon asimetrici, notați C_1 și C_2, precedați de semnul + sau −, după sensul de rotație.

La o asemenea substanță există următoarele posibilități de forme de izomeri :

I	II	III	IV
$+C_1$	$-C_1$	$+C_1$	$-C_1$
$+C_2$	$-C_2$	$-C_2$	$+C_2$

Combinațiile I și II sînt optic active : ambii atomi de carbon rotesc planul de polarizare în același sens ; deci activitatea optică a substanței este egală cu suma activităților optice ale celor doi atomi de carbon. Așadar, combinațiile I și II sînt antipozi optici.

La combinațiile III și IV, un atom de carbon rotește planul într-un sens, iar celălalt în sensul opus ; activitatea optică a substanței este egală cu diferența activităților optice ale celor doi atomi de carbon. Aceste combinații sînt între ele de asemenea antipozi optici.

Prin urmare, la o substanță cu doi atomi de carbon asimetrici există patru izomeri, care formează cîte două perechi de antipozi optici. Fiecare pereche de antipozi optici poate forma un racemic ; așadar, pe lîngă cei patru antipozi optici, mai rezultă și doi racemici.

Substanțele I și III și substanțele II și IV nu sînt antipozi optici, ci sînt între ele diastereoizomeri.

La substanțe cu un număr mai mare de atomi de carbon asimetrici, numărul stereoizomerilor este și mai mare. S-a constatat că la o substanță cu n atomi de carbon asimetrici în moleculă pot exista 2^n izomeri optici. Numărul racemicilor respectivi este de 2^{n-1}. Astfel, pentru o substanță cu trei atomi de carbon asimetrici, există $2^3 = 8$ izomeri și $2^2=4$ racemici.

Există însă combinații la care atomii de carbon asimetrici sînt identici între ei (cei patru substituenți sînt identici la cei doi atomi de carbon). La asemenea combinații, numărul stereoizomerilor este mai mic decît 2^n. De exemplu, în cazul unei substanțe cu doi atomi de carbon asimetrici, la care C_1 și C_2 sînt identici, pentru cazul precedent, substanțele I și II sînt antipozi optici ; ele pot forma un racemic. În substanțele III și IV, un atom de carbon rotește planul de polarizare spre dreapta, iar celălalt spre stînga, însă cu același număr de grade, avînd în vedere că cei doi atomi de carbon asimetrici sînt structural identici. Ca urmare, activitățile optice ale celor doi atomi de carbon se compensează, iar substanța

este optic inactivă. Rezultă că III și IV reprezintă aceeași substanță.

Astfel, cercetînd formula acidului tartric, $HOOC-\overset{*}{C}HOH-\overset{*}{C}HOH-COOH$, se observă că el conține doi atomi de carbon asimetrici, care sînt însă structural identici (fiecare este legat de substituenți identici). Cînd cei doi atomi de carbon asimetrici au rotații egale și de același sens rezultă doi antipozi optici: un acid (+)-tartric și un acid (—)-tartric. Cînd cei doi atomi de carbon au rotații egale, dar de sens invers, acțiunea lor se anulează, iar acidul tartric respectiv este inactiv. Acidul tartric cu asemenea structură se numește acid *mezo*-tartric, sau *inactiv prin compensare intramoleculară*. (O altă formă a acidului tartric este acidul (±)-tartric sau acidul racemic. Și el este optic inactiv.)

Din cele de mai sus se observă că deși forma *mezo* ca și forma racemică sînt optic inactive, ele se deosebesc fundamental: forma racemică rezultă prin compensarea acțiunii optice a doi antipozi, adică printr-o

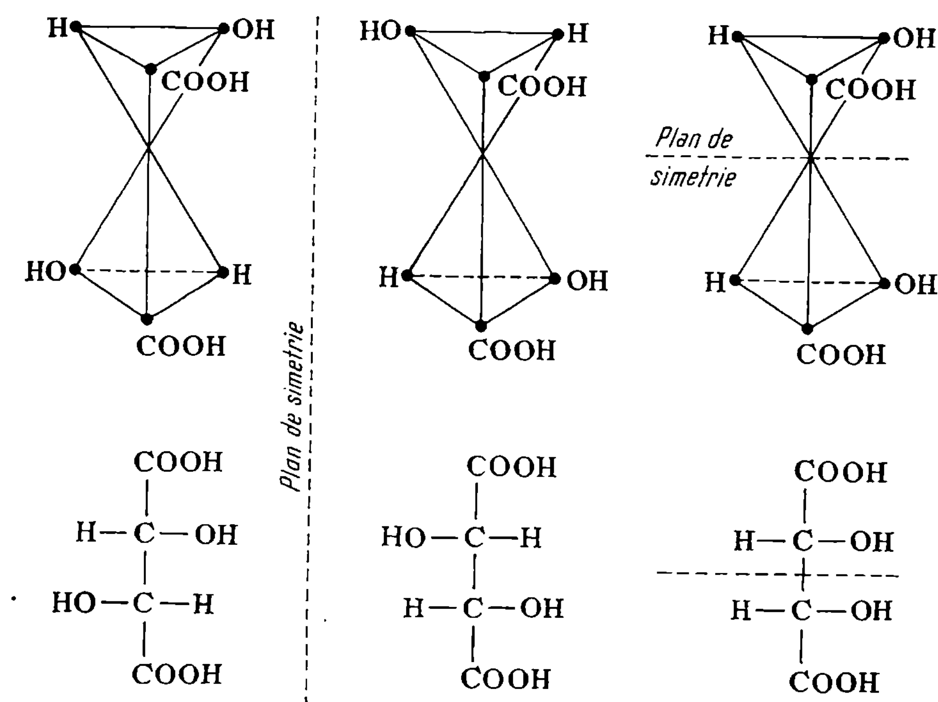


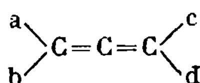
Fig. 31. Formulele de configurație și de proiecție ale izomerilor optici ai acidului tartric.

compensație intermoleculară, pe cînd forma *mezo* rezultă prin compensarea acțiunii optice a doi atomi de carbon asimetrici cuprinși în aceeași moleculă, adică printr-o *compensație intramoleculară*. Ca urmare, forma racemică este scindabilă în antipozi optici, pe cînd forma *mezo* nu este scindabilă.

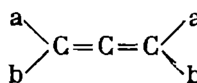
Formulele de configuraţie ale izomerilor acidului tartric sînt reprezentate în fig. 31. Cum însă aceste formule sînt complicate, se preferă utilizarea formulelor de proiecţie rezultate prin rabaterea tuturor substituenţilor în planul în care se găsesc atomii de carbon asimetrici.

Se observă că în formulele de proiecţie, formulele *mezo* admit un plan de simetrie. Ori de cîte ori o formulă de proiecţie plană a unei combinaţii cu mai mulţi atomi de carbon asimetrici admite un plan de simetrie, ea reprezintă un izomer inactiv prin compensaţie intramoleculară.

Izomeria optică a unor compuşi organici ai căror molecule nu conţin un atom de carbon asimetric. În afară de prezenţa unui atom de carbon de care sînt legaţi patru radicali diferiţi, asimetria spaţială a moleculei, — care se manifestă prin apariţia formelor nesuperpozabile — poate fi provocată şi de alte cauze structurale. Astfel, derivaţi substituiţi ai alenei, $H_2C{=}C{=}CH_2$, de tipul I (tetrasubstituiţi) sau chiar de tipul II (disubstituiţi) :



I



II

pot exista în două forme optic active, reprezentate prin formulele de configuraţie I_a şi I_b, respectiv II_a şi II_b (fig. 32), fiecare fiind imaginea

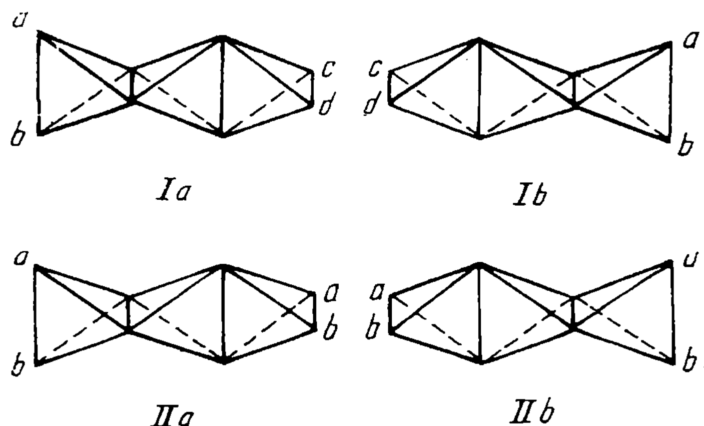


Fig. 32. Formulele de configuraţie ale celor două forme optic active ale derivaţilor substituiţi ai alenei.

în oglindă a celeilalte. Substituenţii sînt situaţi în plane perpendiculare, deşi molecula nu conţine un atom de carbon asimetric.

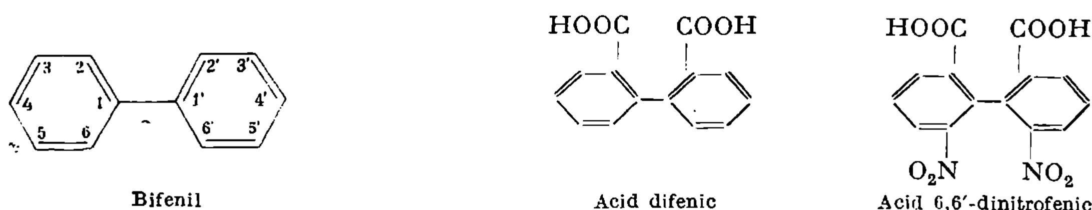
Compuşi asimetrici fără carbon asimetric, care prezintă activitate optică, sînt şi *spiranii*. Aceştia conţin două cicluri în locul dublelor lega-

turi din molecula alenei; planele celor două cicluri, unite prin carbonul comun, sînt perpendiculare între ele. Un exemplu îl prezintă dihidantoina:



Dihidantoină

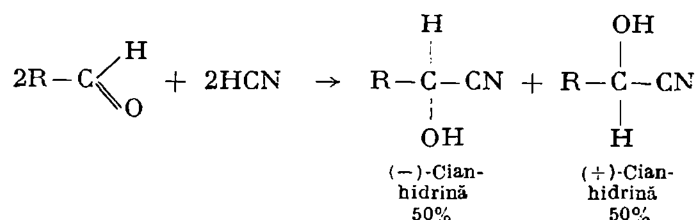
Tot așa, la unii derivați ai bifenilului (v. „Hidrocarburi aromatice polinucleare cu nuclee izolate"), la care substituenții au volum mare, cele două cicluri nu pot fi coplanare, iar rotația liberă a unui ciclu în raport cu celălalt ciclu este împiedicată. Ca urmare a neplanității moleculei pot exista două forme izomere nesuperpozabile. Un exemplu de izomerie sterică cauzată de împiedicarea rotației libere într-o moleculă neplană — *izomerie atropică* — îl prezintă unii derivați ai acidului difenic care conțin grupe NO_2 sau Cl în pozițiile 6 și 6′ sau numai una din acestea, cum este acidul 6,6′-dinitrofenic:



Bifenil — Acid difenic — Acid 6,6′-dinitrofenic

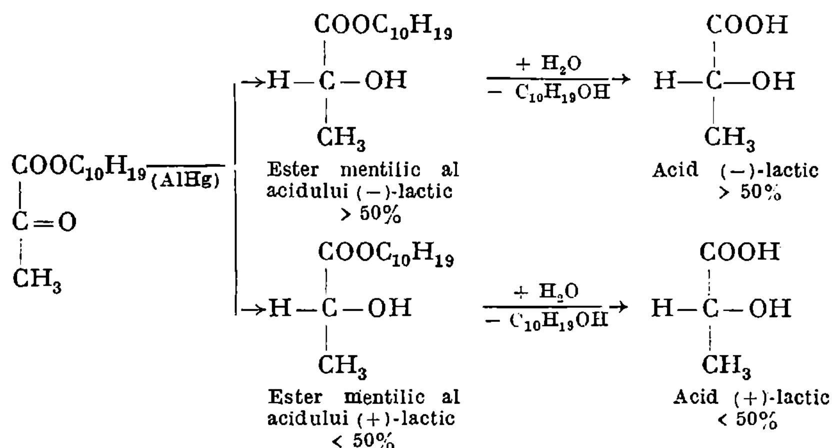
Acidul difenic, avînd în poziția 6′ un atom de hidrogen, — care are dimensiune prea mică pentru a împiedica rotația liberă a carboxilului în poziția 2 —, nu este scindabil în antipozi optici.

Sinteze asimetrice. Dacă într-o reacție, între reactanți inactivi se generează un atom de carbon asimetric, produsul de reacție este un *racemic*, întrucît rezultă doi enantiomeri, în proporție egală. Un exemplu îl prezintă sinteza unei cianhidrine prin adiția acidului cianhidric la o aldehidă:

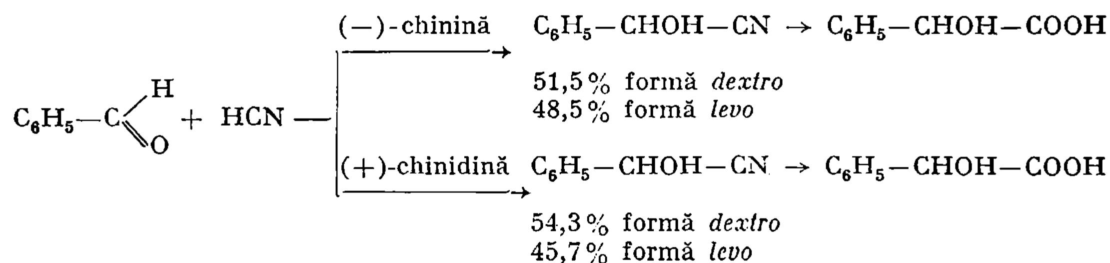


Dacă, însă, unul din reactanți este optic activ, atunci produsul de reacție este *optic activ*, întrucît rezultă doi diastereoizomeri, în proporție inegală. Astfel, pe cînd acidul piruvic, prin reducere, trece în acidul lactic racemic, esterul său mentilic (rezultat prin esterificarea acidului piruvic cu alcoolul optic activ (—)-mentol), prin reducere cu amalgam de aluminiu dă un amestec de izomeri optici ai esterului mentilic ai acidului lactic, în care predomină puțin izo-

merul levogir; hidroliza acestui amestec de esteri duce la un amestec de acizi lactici, care este slab levogir. S-a realizat o *sinteză asimetrică*:



Uneori o sinteză asimetrică poate fi realizată cu ajutorul unor substanțe naturale optic active, care au rol de catalizator. Astfel, pe cînd sinteza acidului mandelic prin intermediul cianhidrinei benzaldehidei duce la un produs inactiv, prezența în amestecul de reactanți a (—)-chininei duce la o îmbogățire de (—)-mandelonitril, pe cînd prezența (+)-chinidinei duce la o îmbogățire de (+)-mandelonitril:



Sintezele asimetrice catalizate de enzime produc aproape exclusiv numai unul din izomeri. Astfel, dacă la amestecul de reacție, benzaldehidă și acid cianhidric, se adaugă o cantitate mică de *emulsină* (un amestec de enzime din sîmburi de migdale amare) rezultă aproape exclusiv (+)-mandelonitril, care, prin hidroliză, trece în acid (—)-mandelic (*L.Rosenthaler*, 1908).

Această sinteză efectuată *in vitro* dă o imagine asupra modului cum se realizează în celule vii sintezele unor compuși optic activi catalizate de enzime. De exemplu, organismul animalelor superioare folosește drept hrană numai anumiți izomeri optic activi ai unor monozaharide sau amino-acizi. Sub acțiunea stereospecifică a enzimelor din organism, acești izomeri suferă transformări, pe cînd antipozii lor nu sînt asimilați.

PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ALE MOLECULELOR

Moment electric. S-a convenit să se considere sarcinile pozitive și negative ale unei molecule poliatomice ca fiind concentrate în anumite puncte în spațiu; acestea sînt deci „centre de gravitate" ale sarcinii pozitive sau negative. Moleculele în care centrul sarcinilor pozitive nu se suprapune cu centrul sarcinilor negative se numesc *molecule polare.* Ele sînt dipoli electrici. Centrul sarcinilor pozitive formează polul pozitiv al moleculei și centrul sarcinilor negative formează polul negativ al moleculei.

Produsul dintre sarcina electrică și distanța dintre cei doi poli se numește moment electric (dipolmoment); el se notează cu μ și se exprimă în Debye ($1\ D = 1 \cdot 10^{-18}$ u.e.s):

$$\mu = e.r$$

unde e reprezintă sarcina electrică și r distanța dintre „centrele de însumare" ale sarcinilor.

Valorile momentului electric al unei molecule pot da indicații asupra tipului de legătură, cum și asupra configurației moleculelor. Astfel dacă s-ar considera că acidul clorhidric ar fi alcătuit din ionii H^+ și Cl^- și ținînd seamă de distanța interatomică $r = 1{,}27$ Å, ar trebui să rezulte un moment electric $\mu = 6{,}11$ D. Însă, experimental s-a stabilit că momentul electric al moleculei de acid clorhidric gazos este 1,08 D. Aceasta înseamnă că electronul hidrogenului nu este transferat complet atomului de clor; deci legătura covalentă H—Cl are un caracter parțial ionic.

Sub influența unui cîmp electric, în orice moleculă se produce o deplasare a sarcinilor pozitive față de cele negative, astfel încît molecula devine un dipol, și anume un *dipol temporar* sau *indus.* Formarea unor dipoli induși și orientarea lor în cîmpul electric se numește *polarizație.* În cazul moleculelor polare, sub influența cîmpului electric produs între plăcile unui condensator, polul pozitiv al acestor molecule se orientează de la sine spre placa negativă a condensatorului, iar polul negativ, spre placa pozitivă. Această orientare se opune mișcării dezordonate, adică agitației termice a moleculei. Cum agitația termică crește cu temperatura, înseamnă că orientarea moleculelor dipolice, adică *polarizația de orientare,* se face cu atît mai greu cu cît temperatura este mai ridicată.

Spre deosebire de orientarea dipolilor permanenți în cîmp electric, polarizația indusă nu este influențată de agitația termică.

Momentul electric al unei molecule poate fi considerat ca însumarea vectorială a vectorilor individuali asociați cu fiecare din legăturile din moleculă (și numiți deci *momente de legătură*). La molecule biatomice, momentul electric este același cu momentul de legătură; la moleculele poliatomice însă, momentul electric reprezentînd însumarea vectorială a momentelor de legătură, implică cunoașterea unghiurilor dintre legăturile

moleculei. De exemplu în cazul moleculei de apă, momentul ei electric (μ = 1,84 D) a fost „rezolvat" în doi vectori egali ca mărime și formînd între ei un unghi corespunzător unghiului de legătură observat, de 104° (fig. 33). Fiecare din acești doi vectori componenți este deci momentul legăturii O—H (μ_{O-H}= 1,5 D).

Se indică momentele electrice ale unor legături frecvente în compuși organici (după *Ed. Gould*) :

Legătura	H—N	N—O	H—S	C—N	C—O	C—Cl	C—Br	C=O
μ, în D	1,3	1,5	0,7	1,0	1,2	1,9	1,8	2,7

Aprecierea momentelor electrice ale legăturilor individuale dintr-o moleculă pe baza modelului vectorial dipolar al moleculei nu este însă totdeauna o metodă sigură din punct de vedere cantitativ. În unele cazuri, rezultatele calculului sînt apropiate de mărimile experimentale; în alte cazuri, însă, diferențele sînt suficient de mari. Cauzele pot fi influența reciprocă a atomilor sau grupelor de atomi din moleculă, care condiționează polarizări secundare, sau gradul diferit de hibridizare al legăturilor din moleculă. Ca metodă calitativă însă, metoda modelului vectorial are o mare importanță întrucît ușurează orientarea în materialul experimental și sistematizarea lui.

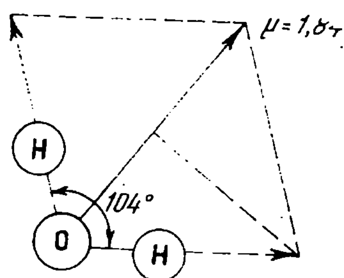


Fig. 33. Calcularea momentelor legăturilor O—H.

Fiind rezultanta însumării vectoriale a momentelor de legătură, momentul electric global al unei molecule poate da indicații asupra structurii moleculelor respective. Astfel, comparînd momentele electrice ale unor molecule de tipul AB_2 (v. tabela 3) se poate trage concluzia că moleculele de CO_2 sau CS_2 sînt de formă liniară, ținînd seamă că deși legăturile individuale C—O sau C—S sînt polare, momentul determinat experimental

Tabela 3

Momente electrice ale unor molecule

Formula	Substanța	μ, în D	Formula	Substanța	μ, în D
H_2O	Apă	1,84	C_3H_8	Propan	0,0
HCl	Acid clorhidric	1,03	C_3H_6	Propenă	0,35
SO_2	Bioxid de sulf	1,60	C_6H_6	Benzen	0,08
NH_3	Amoniac	1,46	C_7H_8	Toluen	0,37
NO_2	Bioxid de azot	0,4	CH_3Cl	Clormetan	1,86
NO	Monoxid de azot	0,13	CCl_4	Tetraclorură de carbon	0,0
CO	Oxid de carbon	0,1	C_6H_5Cl	Clorbenzen	1,69
CO_2	Bioxid de carbon	0,0	CH_3OH	Metanol	1,68
CS_2	Sulfură de carbon	0,0	C_2H_5OH	Etanol	1,70
CH_4	Metan	0,0	$C_6H_5NO_2$	Nitrobenzen	3,95

al moleculei este $\mu = 0$. Momentele electrice diferite de zero ale moleculelor de H_2O sau H_2S dovedesc forma angulară a acestor molecule, sau de piramidă trigonală pentru NH_3.

Valoarea zero a momentului electric al multor molecule poliatomice simetrice se explică prin *compensarea reciprocă* a momentelor legăturilor individuale. Astfel, în cazul metanului, CH_4, deşi fiecărei din cele patru legături C—H din această moleculă îi corespunde un anumit moment electric, diferit de zero, totuşi, datorită structurii tetraedrice simetrice a moleculei de metan, momentele legăturilor individuale se compensează reciproc şi momentul electric global al moleculei este zero. Dacă se substituie însă, unul din atomii H din molecula CH_4 printr-un alt atom sau radical monovalent, de exemplu prin atomul Cl, compensarea internă a momentelor legăturilor este perturbată şi molecula capătă un moment electric finit, egal cu suma vectorială a momentelor legăturilor individuale. (Pentru CH_3Cl, $\mu = 1{,}86$ D.)

SPECTRELE MOLECULELOR

Un fascicul de lumină solară trecut printr-o prismă de sticlă este descompus în radiaţii componente monocromatice, formînd un spectru continuu. Radiaţiile cu lungimi de undă între 4 000 şi 7 600 Å se găsesc în *regiunea vizibilă* a spectrului. Radiaţiile cu lungimi de undă mai mari de 7 600 Å se găsesc în *regiunea infraroşie* a spectrului, după care se află

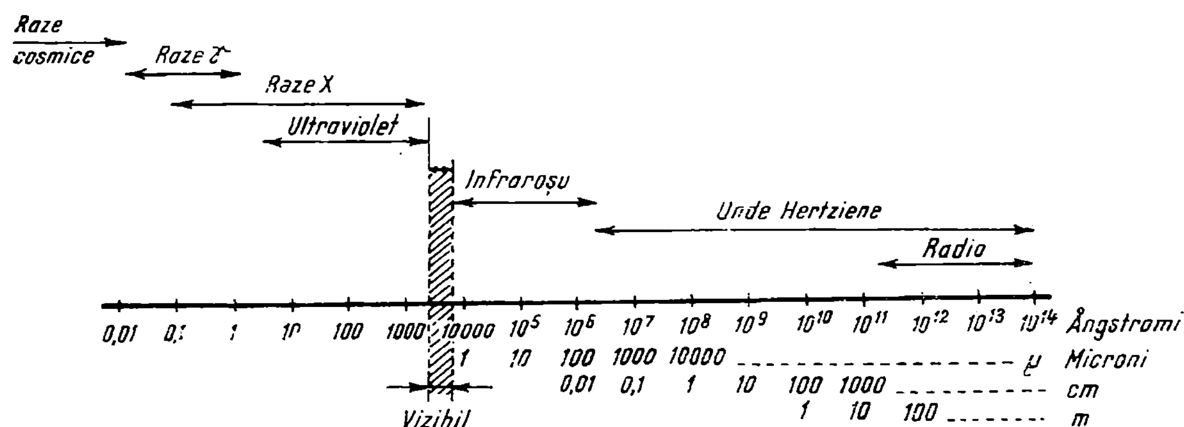


Fig. 34. Spectrul electromagnetic.

regiunea de microunde şi *regiunea de unde radio*. Tot aşa, radiaţiile cu lungimi de undă mai mici de 4 000 Å se găsesc în *regiunea ultravioletă* a spectrului, după care vine *regiunea radiaţiilor X*. Totalitatea acestor regiuni formează *spectrul electromagnetic* (fig. 34).

Pentru orice radiație electromagnetică este valabilă relația :

$$c = \lambda\nu$$

în care : c este viteza luminii ($3 \cdot 10^{10}$ cm·s^{-1}), λ-lungimea de undă, exprimată în cm (sau în Å, în cazul radiațiilor ultraviolete și vizibile),iar ν-frecvența, exprimată în s^{-1}. Uzual, în loc de a se exprima frecvența în s^{-1}, ceea ce necesită numere foarte mari, se preferă utilizarea *numerelor de undă*, valoric egale cu inversul lungimii de undă și exprimate în cm^{-1}.

Energia unui foton de lumină este dată de relația :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

în care h este constanta lui Planck ($6{,}62 \cdot 10^{-27}$ erg·s). Ținînd seamă că ν se exprimă în s^{-1}, înseamnă că energia se exprimă în ergi, respectiv în cal (1 erg = $23{,}9 \cdot 10^{-9}$ cal) Dacă fiecare moleculă dintr-un mol de gaz absoarbe cîte o cuantă de radiație, energia totală absorbită este :

$$E' = Nh\nu$$

N fiind numărul lui Avogadro ($6{,}02 \cdot 10^{23}$). În tabela 4 sînt indicate energiile corespunzătoare cîtorva regiuni din spectru, pentru un mol.

Tabela 4

Energiile corespunzătoare unor regiuni din spectru pentru un mol

Regiunea spectrului	Lungimea de undă cm	Frecvența s^{-1}	Energia cal·mol^{-1}
Radiații X	$1 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{18}$	$2{,}86 \cdot 10^{8}$
Radiații ultraviolete	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{15}$	$9{,}53 \cdot 10^{9}$
Radiația galbenă	$6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{14}$	$4{,}76 \cdot 10^{4}$
Radiația infraroșie	$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{13}$	$4{,}76 \cdot 10^{3}$
Microunde	10	$3 \cdot 10^{9}$	$2{,}86 \cdot 10^{-1}$
Unde radio	$3 \cdot 10^{4}$	$1 \cdot 10^{6}$	$9{,}53 \cdot 10^{-5}$

Spectrele pot fi studiate în absorbție sau în emisie.

Spectrele de absorbție se obțin cînd o radiație continuă provenită de la o sursă, — de exemplu un filament incandescent —, este trecută prin substanța de cercetat. Substanța absoarbe din spectru linii sau benzi (*absorbție selectivă*), sau porțiuni mai mari (*absorbție continuă*).

Spectrele de emisie se obțin cînd moleculei i se aplică o anumită energie. Substanțele solide și lichide în stare de incandescență emit spectre continue, pe cînd gazele incandescente emit spectre discontinue.

Spre deosebire de atomi, care formează spectre alcătuite din linii rezultate prin absorbţia sau emisia unei cuante de radiaţie (cînd un electron trece de pe un nivel de energie pe altul), moleculele dau spectre formate din benzi continue, difuze. Numai cu o aparatură sensibilă, adică în condiţii de rezoluţie puternică, în spectru se observă că benzile sînt formate din linii separate, dar foarte apropiate unele de altele.

Spectrele moleculare pot fi observate în principiu atît în absorbţie cît şi în emisie. În practică, însă, se preferă spectrele în absorbţie ; numai în cazul unor moleoule mici (bi- şi triatomice) şi stabile, spectrele pot fi observate şi în emisie. (Energia care trebuie aplicată unei molecule pentru a produce un spectru de emisie poate cauza ruperea unor molecule mari.)

Înregistrînd pe o diagramă absorbţiile relative la diferite lungimi de undă în funcţie de înseşi lungimile de undă, se obţine spectrul de absorbţie al substanţei respective. (După cum s-a arătat, în locul lungimilor de undă se pot folosi numerele de undă, în special în cazul spectrelor în infraroşu.) Maximele curbelor obţinute reprezintă *maximele de absorbţie.* La lungimile de undă respective, lumina este absorbită selectiv şi cauzează un anumit tip de excitaţie a moleculei. Energia necesară pentru excitaţie este în funcţie de lungimea de undă a luminii absorbită de substanţă (în conformitate cu relaţia lui Planck : $E = hc/\lambda$).

Interpretarea spectrelor moleculare se bazează tot pe principiul frecvenţei, după care fiecare linie spectrală de frecvenţă ν corespunde diferenţei de energie dintre două stări cuantice ale moleculei :

$$h\nu = \Delta E = E_1 - E_2$$

Faptul că în spectrele moleculelor apare un număr de linii mult mai mare decît în spectrele atomilor se datoreşte posibilităţii de existenţă a mai multor stări energetice la molecule decît la atomi liberi. Astfel, la gaze, la presiune joasă, energia moleculelor se compune din însumarea energiilor de rotaţie (E_r), vibraţie (E_v) şi electronică (E_{el}) :

$$E = E_r + E_v + E_{el}$$

Energia de rotaţie, E_r, se datoreşte rotirii moleculei în jurul centrului de greutate sau a unor părţi ale moleculei în jurul unor legături chimice. Cum, conform teoriei cuantice, energia de rotaţie poate lua numai valori determinate, variaţia energiei de rotaţie produce emisie de radiaţie cu spectru de linii : *spectru de rotaţie.*

Energia necesară pentru a produce o tranziţie între două nivele rotatorii fiind de cîteva cal. mol^{-1} (0,00025—0,0025 eV), asemenea tranziţii sînt provocate de radiaţii cu numere de undă 20—200 cm^{-1}, adică din regiunea microundelor. Prin urmare, *spectrele de microunde sînt spectre de rotaţie ale moleculei.*

Energia de vibrație, E_v, acționează asupra legăturilor atomilor sau radicalilor componenți într-o moleculă cauzînd o vibrație a unuia față de ceilalți. Deoarece, conform teoriei cuantice, energia de vibrație poate lua numai valori determinate de condiții cuantice, înseamnă că radiația legată de variația energiei de vibrație produce un spectru de linii : *spectru de vibrații*.

De obicei însă, un spectru de vibrație nu este pur, ci este combinat cu spectrul de rotație, formînd un *spectru de vibrație-rotație*. (În timpul vibrației crește distanța medie între nucleele atomice ale moleculei, ceea ce cauzează o modificare a momentului de energie. Aceasta se reflectă asupra momentului energiei de rotație.)

Energia necesară pentru a produce o tranziție între două nivele vibratorii fiind de cîteva kcal $\cdot$mol^{-1} (10,05—1,2 eV), asemenea tranziții sînt provocate de radiații cu numere de undă 400—10 000 cm^{-1}, adică din regiunea infraroșie a spectrului. Cum asemenea tranziție de vibrație este însoțită întotdeauna de tranziție de rotație, înseamnă că *spectrele în infraroșu sînt spectre de vibrație-rotație*.

Energia electronică cauzează tranziția unui electron de pe un nivel de energie pe altul, dînd naștere aceluiași fenomen optic ca într-un atom izolat, adică producînd un *spectru electronic*.

Excitarea electronică modifică însă, în general, și starea cuantică de vibrație și de rotație ; peste fiecare stare electronică se suprapune deci o serie de nivele de energie de vibrație și de rotație. (Excitarea puternică a nivelelor electronice poate duce chiar la desfacerea legăturilor covalente din molecule.)

Cum diferența dintre nivelele de energie electronică este mai mare de 30 kcal $\cdot$mol^{-1}, pe cînd diferența dintre nivelele de energie de vibrație este de cîteva kcal $\cdot$mol^{-1}, iar diferența dintre nivelele de energie de rotație este de ordinul a cîtorva cal $\cdot$ mol^{-1}, înseamnă că la fiecare stare electronică a unei molecule, îi pot corespunde un număr de subnivele de vibrații la care diferența de energie este a 10-a pînă la 100-a parte dintre două nivele electronice succesive, după cum fiecărui nivel de vibrație îi corespunde o serie de subnivele de rotație a căror diferență de energie este de ordinul a 100-a parte dintre două nivele de vibrație.

În mod obișnuit, dacă o moleculă în stare A primește energie, ea trece într-o stare excitată B, iar în spectrul de absorbție va apare o linie. Cum însă orice tranziție electronică este însoțită și de o modificare de vibrație, a cărei mărime este indicată de nivelul de vibrație inițial și cel final, spectrul care apare va fi alcătuit dintr-o serie de linii. Ținînd seamă că o dată cu modificări în energia electronică și de vibrație se produc și tranziții de rotații, înseamnă că pentru orice modificare a energiilor electronice și de vibrație, fiecare tranziție de rotație va produce și ea o linie în spectru. Cum însă asemenea modificări în energia de rotație sînt foarte mici (de ordinul 0,005 eV), aceste linii sînt strînse laolaltă. Fiecare tranziție de vibrație dă o bandă separată de acest tip formată din linii de

rotație. Întreaga serie de benzi pentru o tranziție electronică dată se numește *grup de benzi* sau *sistem de benzi*.

Energia necesară pentru a produce o tranziție între două nivele electronice fiind mai mare de 30 kcal. mol^{-1} (1,5—8,0 eV), înseamnă că asemenea tranziții sînt produse de radiații cu lungimi de undă de 1 500—8 000 Å, adică din regiunea vizibil și ultraviolet a spectrului. Cum asemenea tranziție electronică este întotdeauna însoțită de numeroase tranziții de vibrație și rotație, înseamnă că *spectrele în vizibil și ultraviolet sînt electronice — vibratorii — rotatorii*.

Spectre de rotație (spectre de microunde). Spectrele de rotație se datoresc numai variației energiei de rotație a moleculei.

Molecule biatomice dau spectre de rotație pure numai dacă au moment electric permanent. Moleculele poliatomice dau spectre de rotație mult mai complicate, în special moleculele tridimensionale, ținînd seamă că rotația acestora poate fi descompusă în trei componente de rotație, în jurul a trei axe spațiale perpendiculare între ele.

Deși analiza spectrelor rotatorii (spectrelor de microunde) a fost efectuată la compuși relativi simpli, lungimile legăturilor și unghiurile dintre legături determinate pe această cale au putut fi aplicate la molecule mult mai complicate. Ca urmare, spectrele de microunde au devenit un auxiliar valoros pentru cercetarea modernă a structurii moleculelor.

Spectre de vibrație. Spectre de vibrație-rotație (Spectre în infraroșu). După cum s-a arătat, pe cînd în regiunile ultraviolet și vizibil ale spectrului absorbția unei radiații este cauzată de transferul energiei acestei radiații *electronilor* din nivelul exterior de energie al unei molecule, — care atunci suferă o deplasare —, în regiunea infraroșu a spectrului absorbția depinde de vibrații ale *atomilor* din moleculă, cum și de rotația moleculei înseși (fig. 35).

În moleculă, atomii se apropie și se îndepărtează unul de altul, adică *vibrează* în jurul poziției lor de echilibru. Orice deplasare a atomilor față de poziția de echilibru mărește energia potențială a sistemului, determinînd apariția unei forțe de revenire, care caută să readucă atomii în poziția lor de echilibru. La amplitudini mici, asemenea vibrații pot fi considerate armonice; în general, însă, mișcarea nu este strict armonică.

Dacă într-o moleculă sînt n atomi, există totdeauna $3n$-6 vibrații normale într-o moleculă neliniară și $3n$-5 vibrații normale într-o moleculă liniară. (*O vibrație normală* sau un *mod normal de vibrație* este aceea în care toate nucleele vibrează cu aceeași frecvență, de obicei în fază între ele.) De exemplu, în molecula bioxidului de carbon sînt patru vibrații normale (fig. 36,*a*). Vibrațiile ν_1 și ν_3 sînt *vibrații de valență*, întrucît ele se produc de-a lungul liniilor de valență, și anume ν_1, la care oscilațiile atomilor de oxigen față de atomul central de carbon se produc simetric, este *vibrația de valență simetrică*, pe cînd ν_3, la care, pe măsură ce un atom de oxigen se apropie, celălalt atom de oxigen se îndepărtează de atomul de carbon, ce intră și el în vibrație, este *vibrația de valență asimetrică*.

Ambele vibrații se produc cu aceeași frecvență. Vibrațiile ν_{2a} și ν_{2b} sînt *vibrații de deformație*, întrucît provoacă deformarea moleculei, și anume ν_{2a} se produce într-un plan perpendicular pe planul figurii și ν_{2b} se produce în planul figurii. Ambele vibrații, deși perpendiculare, au aceeași frecvență ; se zice că ele sînt *dublu degenerate*.

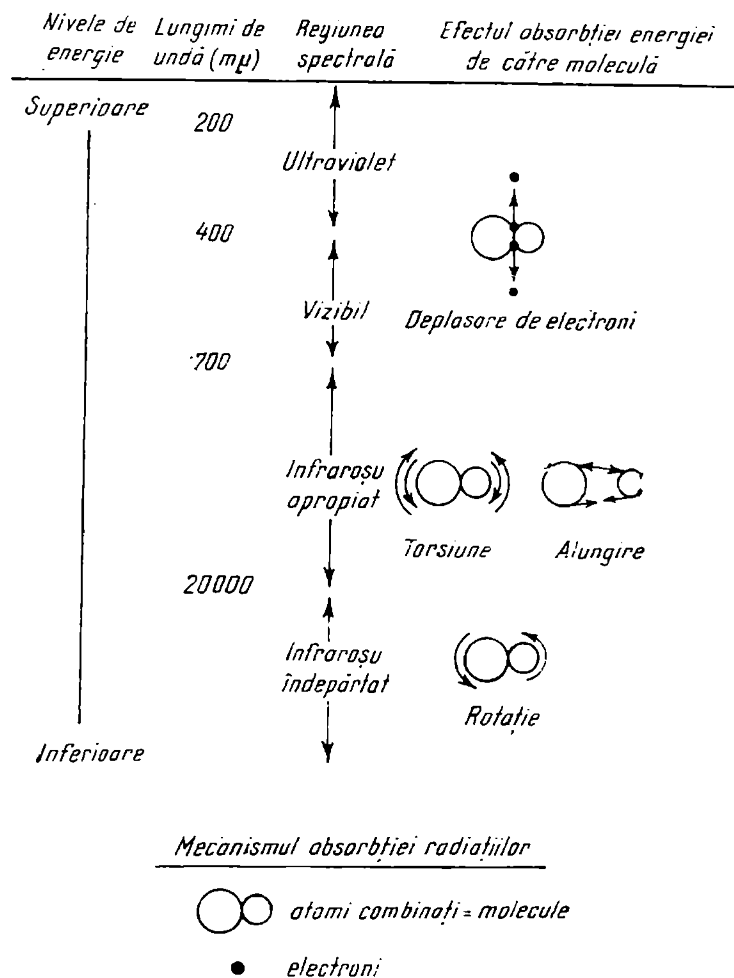


Fig. 35. Mecanismul absorbției radiațiilor.

În cazul moleculei de apă există trei vibrații normale (fig. 36,*b*) : ν_1 este vibrația de valență simetrică, ν_2 — vibrația de deformație, iar ν_3 — vibrația de valență asimetrică. În cazul metanului, CH_4, există nouă moduri normale de vibrație, dintre care patru sînt vibrații de valență și cinci sînt vibrații de deformație.

Frecvențele vibrațiilor de deformație sînt mult mai joase decît cele ale vibrațiilor de valență, ceea ce înseamnă că este mai ușor să se deformeze o moleculă prin torsionare decît prin alungire.

Pentru ca în spectru să se poată observa o tranziție, este necesar ca momentul electric al moleculei să varieze în timpul vibrației. De aceea,

la molecula de bioxid de carbon, vibrația ν_1, la care centrele de greutate ale sarcinilor electrice coincid în permanență, este inactivă în infraroșu, pe cînd vibrația ν_3, care duce la apariția unui moment electric variabil, este activă în infraroșu. De asemenea este activă în infraroșu și vibrația ν_2 care modifică unghiul O—C—O și deci este însoțită de apariția și variația unui moment electric. (Cum cele două vibrații dublu degenerate ν_{2a} și ν_{2b} au aceeași frecvență și variație a momentului electric, în spectru apare o singură bandă.) În cazul moleculei de apă, momentul electric fiind afectat de toate cele trei vibrații, în spectrul în infraroșu vor apare trei benzi fundamentale.

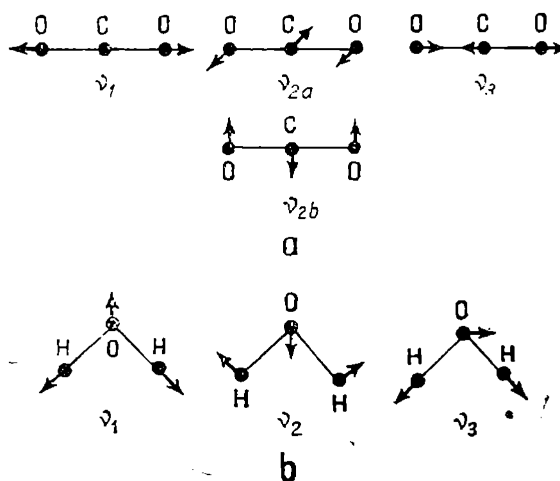


Fig. 36. Vibrațiile normale ale moleculelor de bioxid de carbon (*a*) și de apă (*b*).

La molecula CH_4, din modurile de vibrații normale sînt active în infraroșu două, corespunzînd la 3 020 și 1 306 cm^{-1} (fig. 37).

S-a observat că anumite benzi de vibrație pot fi asociate cu prezența unor legături sau grupe specifice în molecule, poziția unei asemenea benzi variind numai puțin, în ceea ce privește frecvența, la un număr mare de compuși. De exemplu, toți compușii care conțin grupa

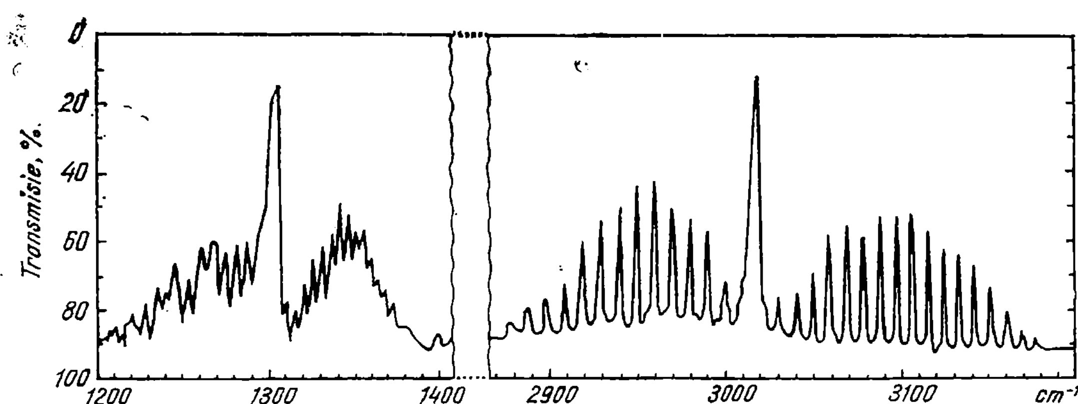


Fig. 37. Spectrul în infraroșu al metanului.

carbonil, C=O, dau o bandă de absorbție puternică în domeniul 1 800—1 650 cm^{-1} (5,56—6,06 μ).

La identificarea unei benzi de absorbție contribuie mult și intensitatea ei. Factorii care determină intensitatea unei benzi sînt : probabilitatea tranziției, frecvența radiației și numărul de molecule din starea inițială.

Practic, toți compușii organici și majoritatea compușilor anorganici au absorbții caracteristice în infraroșu, pe cînd în vizibil au absorbții caracteristice numai substanțele colorate, iar în ultraviolet au absorbții caracteristice numai anumite clase de compuși, în special cei aromatici sau cu sisteme conjugate.

Tabela 5

Frecvența unor legături sau grupe caracteristice din compuși organici

Legătura	Domeniul	
	cm^{-1}	μ
O—H (liber)	3 650—3 590	2,74—2,79
O—H (asociat)	3 570—3 200	2,80—3,13
N—H	3 500—3 200	2,86—3,13
≡C—H (acetilenică)	3 310—3 200	3,02—3,13
=C—H (alchenică)	3 030	3,3
C—H	2 926—2 850	3,38—3,51
S—H	2 600—2 550	3,85—3,92
C≡N	2 260—2 215	4,43—4,52
N≡N	2 160—2 120	4,63—4,72
C=O	1 800—1 650	5,56—6,06
C=C	1 660— 1590	6,02—6,29
N=N	1 630—1 575	6,14—6,35
COO^-	1 610—1 550	6,21—6,45
C_6H_5—	1 600 și 1 500	6,25 și 6,67
NO_2	1 560—1 500 și 1 360—1 300	6,41—6,67 și 7,35—7,69
CH_2	1 485—1 445	6,73—6,92
C—CH_3	1 470—1 430	6,80—6,99
O=C—O—H(acid)	1 440—1 395 și 1 320—1 210	6,94—7,17 și 7,58—8,26
—O—O—	890—820	11,24—12,20

În tabela 5 sînt indicate, spre exemplificare, frecvențele unor legături sau grupe caracteristice din compuși organici.

Regiunea 5 000—2 000 cm^{-1} (2—5μ) este caracteristică vibrațiilor de valență ale legăturilor simple și triple; ea include și vibrațiile de valență C—H, care apar în majoritatea compușilor organici. În această regiune absorb alcoolii și fenolii, aminele, amidele, hidrocarburile, mercaptanii, nitrilii etc.

Regiunea 2 000—1 500 cm^{-1} (5,00—6,67μ) cuprinde frecvențele vibrațiilor de valență, foarte caracteristice, ale dublelor legături. În această regiune absorb aldehidele și cetonele, acizii carboxilici și sărurile lor, nitro-derivații, azo-derivații, alchenele, compușii aromatici etc.

Regiunea 1 500—900 cm^{-1} (6,67—11μ) este a frecvențelor vibrațiilor de deformație. (De exemplu, între 1 200 și 1 400 cm^{-1} se găsesc frecvențele pentru vibrațiile de deformație O—H.)

Vibraţiile de deformaţie sînt mai puţin stabile ca frecvenţă şi deci mai puţin caracteristice decît vibraţiile de valenţă. De multe ori au loc şi fenomene de rezonanţă între vibraţiile a două grupe diferite, dar cu frecvenţe aproape coincidente, ceea ce îngreuiază şi mai mult interpretarea spectrelor din regiunea respectivă.

Regiunea 900—600 cm^{-1} (11,11—16,67μ) este regiunea absorbţiilor vibraţiilor de deformaţie în afara planului a legăturii C—H, din arili. Substituţiile în ciclul aromatic modifică numărul grupelor C—H care vibrează şi deci cauzează modificări în spectru. Frecvenţa vibraţiei este dependentă de numărul şi poziţia substituenţilor din nucleu şi, practic, endentă de natura substituenţilor. Astfel, de exemplu, în funcţie de numărul de atomi de hidrogen rămaşi la nucleul benzenic substituit, spectrele prezintă benzi intense în regiunile:

Numărul de grupe C—H	Domeniul frecvenţelor	
	cm^{-1}	μ
5	770—730 şi 710—690	13,0 —13,7 şi 14,1 —14,5
4	770—735	13,0 —13,6
3	810—750	12,4 —13,3
2	860—800	11,6 —12,5
1	900—860	11,11—11,6

Spectrele în infraroşu au devenit, mai ales în ultimii ani, un ajutor preţios pentru identificarea şi determinarea unui număr imens de compuşi organici.

Fiecare specie moleculară avînd un număr mare de benzi de absorbţie caracteristice, identificarea unor molecule necunoscute poate fi făcută printr-o comparaţie directă. Benzile de absorbţie în regiunea 2—8μ pot fi interpretate cu uşurinţă, fiind datorite unor grupe funcţionale specifice. Deşi benzile de absorbţie din regiunea cu lungimi de undă mai lungi, 8—16μ, sînt mai greu interpretabile, totuşi această parte din spectrul în infraroşu fiind caracteristică pentru un anumit compus, este utilă pentru compararea spectrului unei substanţe necunoscute cu spectrul unei substanţe cunoscute: dacă două spectre sînt exact superpozabile, compuşii respectivi pot fi consideraţi ca fiind identici; dacă două spectre în infraroşu (obţinute cu aceeaşi tehnică) sînt diferite, moleculele sînt neidentice.

Spectrele în infraroşu pot da indicaţii şi asupra purităţii unei substanţe. Prezenţa unor impurităţi se manifestă prin apariţia unor benzi adiţionale în spectrul unei substanţe pure. De aceea, izolarea unei anumite substanţe prin îndepărtarea impurităţilor, — adică purificarea acelei substanţe, — poate fi urmărită după dispariţia acestor benzi adiţionale din spectrul în infraroşu.

Spectre electronice (Spectre în vizibil şi ultraviolet). Este cunoscut că, pe cînd la atomii liberi, electronii sînt în cîmpul de atracţie al unui nucleu, electronii de valenţă ai moleculelor se găsesc în cîmpul a două sau mai multor nuclee atomice, cîmp care nu prezintă simetrie sferică. Prin absorbţie de energie, electronul este ridicat din starea lui fundamentală pe un nivel superior; întoarcerea lui pe nivele inferioare se produce cu emisie de energie radiantă.

Dacă diferenţa de energie dintre cele două nivele este mai mică de 75 kcal/mol, înseamnă că s-a absorbit o radiaţie vizibilă (substanţa este colorată); diferenţe de energie între 75 şi 150 kcal/mol duc la o absorbţie în regiunea ultravioletului apropiat, iar diferenţe de energie de peste 150 kcal/mol, la o absorbţie în regiunea ultravioletului de vid.

Dar o dată cu variaţia energiei electronului excitat se modifică şi energia de vibraţie-rotaţie, distanţa între nucleele atomice, mişcările nucleelor şi electronilor care se pot influenţa reciproc etc. Ca urmare, spectrele electronice pot fi foarte complexe. Fiecare bandă este alcătuită dintr-un număr de linii fine, datorită modificărilor de energie rotaţională, care se suprapun peste modificările de energie vibraţională şi electronică.

Asemenea benzi se extind pe un interval larg de lungimi de undă; ele sînt caracterizate prin *lungimea de undă* la care absorbţia este maximă (λ_{max}) şi *coeficientul molar de extincţie* la această lungime de undă (ε_{max}).

Coeficientul molar de extincţie se defineşte prin legea Lambert-Beer:

$$\lg\,(I_0/I_d) = \varepsilon c d$$

în care I_0 şi I_d sînt intensităţile unei radiaţii monocromatice înainte şi după trecerea printr-un strat gros de d cm al unei soluţii care conţine c mol/l dizolvant.

La determinarea spectrului de absorbţie a unei substanţe pure într-o serie de dizolvanţi s-au constatat mici diferenţe în ce priveşte localizarea şi intensitatea benzilor de absorbţie. Aceste influenţe ale dizolvantului sînt datorite posibilităţii unor interacţiuni între compus şi dizolvant; ele depind de natura dizolvantului şi a substanţei dizolvate (polară sau nepolară).

La spectrele de absorbţie electronice ale unor molecule, la lungimi de undă mai scurte, spectrul de benzi devine spectru continuu. Aceasta înseamnă că, după ce a ajuns în starea electronică superioară, molecula se disociază. Capătul de bandă a părţii continue spre lungimile de undă mari corespunde cu energia minimă pentru disocierea moleculei. De exemplu, în cazul moleculei de J_2, o asemenea bandă este la 4 995 Å, adică corespunde unei energii de 57,2 kcal/mol. Ţinînd seamă de excesul de energie de 21,7 kcal/atom-g al atomului, înseamnă că energia de disociere este de 35,5 kcal/mol.

Spectrele electronice sînt importante pentru informaţiile pe care le pot da privind stările excitate ale moleculei; ele permit tragerea unor corelaţii calitative între structura substanţei şi benzile electronice din spectrul acesteia, în special în cazul sistemelor conjugate.

La moleculele organice se deosebesc trei tipuri de electroni : electroni în orbitali de legătură σ, electroni în orbitali de legătură π şi electroni care nu se găsesc în orbitali de legătură, ci formează perechi de electroni neparticipanţi. Tranziţiile $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ şi $n \rightarrow \sigma^*$ dau benzi de absorbţie foarte intense; tranziţia $n \rightarrow \pi^*$ dă benzi de absorbţie mult mai slabe.[1])

Pentru o moleculă de hidrocarbură saturată, unde toţi electronii se găsesc în orbitali de legătură σ, singurul tip de bandă de absorbţie este o bandă $\sigma - \sigma^*$. Aceste benzi se găsesc în regiunea 125—135 mμ.

Dacă într-o moleculă saturată se găsesc şi atomi cu electroni neparticipanţi, atunci se observă şi o bandă $n \rightarrow \sigma^*$, de obicei în regiunea 180—200 mμ, deoarece electronii neparticipanţi sînt mai uşor excitaţi decît electronii participînd la legăturile σ. Prin urmare, compuşi ca halogenuri de alchil, alcooli, amine, absorb la lungimi de undă mai mari decît hidrocarburile de la care provin.

Hidrocarburile nesaturate au, pe lîngă benzi $\sigma - \sigma^*$, benzi $\pi - \pi^*$. La compuşii alifatici, benzile $\pi - \pi^*$ se găsesc în domeniul 180—190 mμ, iar la compuşii aromatici, între 200 şi 210 mμ. La compuşii cu grupe nesaturate de tipul C=O, C≡N, pe lîngă banda de absorbţie în regiunea 190 mμ, cauzată de tranziţii $\pi \rightarrow \pi^*$, mai există benzi cauzate de tranziţii $n \rightarrow \sigma^*$ şi $n \rightarrow \pi^*$, la lungimi de undă mult mai mari. Grupele care conţin electroni π sînt denumite *cromofori*, iar cele care conţin electroni neparticipanţi sînt denumite *auxocromi*. Pe cînd cromoforii conferă culoarea unei substanţe, auxocromii măresc intensitatea benzilor datorite crcmoforilor şi duc, de obicei, la mărirea lui λ_{max}. În tabela 6 sînt indicaţi cîţiva cromofori mai caracteristici, împreună cu maximele de absorbţie.

Tabela 6

Cîteva grupe cromofore tipice

Cromoforul	Sistemul	Exemplu	λ_{max}, mμ	ε_{max}	Dizolvantul
Etilenă	>C=C<	Octo-3-enă	185	8 000	Hexan
Acetilenă	—C≡C—	Acetilenă	173	6 000	Vapori
Carbonil	>C=O	Acetonă	188	900	Hexan
Carboxil	—COOH	Acid acetic	204	60	Apă
Nitril	—C≡N	Acetonitrilul	< 160	—	—
Nitrozo	—N=O	Nitrozobutan	300	100	Eter
Nitro	$-NO_2$	Nitrometan	271	19	Alcool

Auxocromii tipici sînt grupele hidroxil, alcoxil, amino, alchil-amino, aril-amino, adică cele care permit conjugarea cu perechea de electroni neparticipanţi de la atomii de oxigen sau azot.

[1]) Asteriscul se referă la starea activată.

Dacă în aceeași moleculă sînt prezenți doi sau mai mulți cromofori, despărțiți prin două sau mai multe legături simple, atunci spectrul de absorbție este aproximativ egal cu suma benzilor de absorbție ale grupelor funcționale. Dacă, însă, grupele funcționale fac parte dintr-un sistem conjugat, atunci se produce un nou tip de absorbție cu λ_{max} și ε_{max} mai mari; cu cît conjugarea se produce între un număr mai mare de centre nesaturate, cu atît λ_{max} și ε_{max} cresc mai mult. Astfel:

Sistemul	Exemplu	λ_{max}, mμ	ε_{max}
C=C—C=C	Butadiena	217	21 000
C=C—C=C—C=C	Hexatriena	258	35 000

Se consideră că atunci cînd dubla legătură face parte dintr-un sistem conjugat, electronul π, excitat, este răspîndit pe întreaga lungime a conjugării. Cum asemenea delocalizare micșorează energia stării excitate, absorbția se deplasează spre lungimi de undă mai mari.

Spectrele electronice ale sistemelor benzenice diferă net de analogii lor aciclici. Astfel, benzenul, pe lîngă banda de absorbție relativ slabă la 255 mμ, mai manifestă două benzi puternice la 184 și 202 mμ. Hidrocarburile polinucleare cu cicluri condensate au benzi de absorbție deplasate spre lungimi de undă mai mari. Astfel, naftalina are benzile de absorbție la 220, 275 și 312 mμ, iar fenantrenul are benzile de absorbție la 252, 295 și 330 mμ.

Deși numărul compușilor organici care absorb în regiunea ultraviolet este mult mai redus decît cel al compușilor care absorb în regiunea infraroșu, iar spectrul în infraroșu este mai bogat în benzi și mai sensibil la variații de structură, spectrele în vizibil și ultraviolet sînt foarte utile, mai ales cînd sînt folosite cu alte date. Astfel, ele contribuie la identificarea unor compuși organici, ținînd seamă că dacă doi compuși sînt identici, și spectrele lor electronice trebuie să fie identice. Întrucît valorile pentru coeficientul molar de extincție, ε, pot fi de ordinul $10^4—10^5$ (pe cînd la spectrele în infraroșu, ele depășesc rareori 10^3), adică benzile sînt mult mai intense, spectrele de absorbție în ultraviolet și vizibil pot fi utilizate pentru verificarea purității unei substanțe.

De deosebit folos a fost spectroscopia în ultraviolet pentru lămurirea structurii unor compuși organici. Pe această cale a fost posibilă identificarea prezenței sistemului α-naftochinona în vitamina K sau a sistemelor 4-metiltiazol și 2,5-dimetil-6-aminopiridină în vitamina B_1. Unele analize cantitative, determinarea constantelor de disociere ale acizilor și bazelor din modificarea spectrelor de absorbție cu *p*H-ul, studii de viteză de reacție etc. sînt de asemenea aplicații ale spectrelor electronice.

Spectre Raman. Dacă o substanță este expusă unei radiații monocromatice cu o anumită frecvență (provenită, de exemplu, de la o lampă cu vapori de mercur prevăzută cu un filtru care lasă să treacă o singură lungime de undă, de circa 4 000 Å), atunci lumina difuzată în unghiuri

drepte conține frecvențe diferite de cele ale radiației incidente. Astfel, dacă $\bar{\nu}_i$ este frecvența luminii incidente și $\bar{\nu}_d$ frecvența luminii difuzate, atunci $\bar{\nu}_i - \bar{\nu}_d = \Delta\bar{\nu}$ se numește *frecvența Raman*. Prin urmare. spre deosebire de difuziunea obișnuită, efectul Raman dă un spectru care conține, în plus față de lungimea de undă inițială, care cauzează excitația, un număr de linii cu lungimi de undă diferite.

Deplasarea liniilor Raman față de linia incidentă este independentă de frecvența liniei incidente, dar ea este caracteristică substanței examinate.

Spectrul Raman este dat de vibrațiile moleculare care modifică polarizabilitatea moleculei. Astfel, chiar molecule nepolare inițial, dar la care pozițiile nucleelor și electronilor sînt modificate sub influența unui cîmp electric F, asociat luminii incidente, dau spectre Raman.

Mecanismul efectului Raman are următoarea explicație. Cînd o moleculă absoarbe radiația incidentă, ea este ridicată la un nivel superior de energie ; emițînd apoi radiația Raman, ea cade la un nivel care, în mod obișnuit, se găsește între starea inițială și cea excitată, astfel încît $\bar{\nu}_d < \bar{\nu}_i$. Energia corespunzătoare este diferența dintre starea inițială și cea finală. Uneori, însă, nivelul final are energie mai scăzută decît valoarea inițială, astfel încît $\bar{\nu}_d > \bar{\nu}_i$; radiațiile produse în acest caz se numesc linii „*anti-Stokes*". Dacă molecula revine la nivelul vibratoriu inițial, cuanta emisă are aceeași energie ; deci frecvența luminii emise este aceeași cu a luminii incidente, adică fenomenul este numai o difuzie a luminii incidente.

Atît spectrele Raman cît și cele în infraroșu răspund la vibrații și rotații moleculare, similare, cu deosebirea că spectroscopia în infraroșu folosește absorbția radiației de către moleculă, pe cînd spectroscopia Raman utilizează radiația difuzată care este emisă.

Cu informațiile obținute cu ajutorul spectrelor Raman s-au putut lămuri benzile electronice și vibraționale ale multor substanțe care altfel nu se puteau cunoaște. Astfel, molecule biatomice homopolare dau spectre Raman datorită unor tranziții vibraționale și rotaționale, deși ele nu reacționează direct cu radiații infraroșii. Tot așa, vibrații care sînt inactive în spectre normale sînt deseori active în efect Raman. De exemplu, vibrația de valență simetrică a moleculei de CO_2, care este inactivă în spectrul infraroșu, poate fi observată în spectrul Raman (la 1 388 cm^{-1}). (O vibrație a atomilor în moleculă dă naștere unei frecvențe în spectrul Raman numai cînd este însoțită de o modificare a *polarizabilității* moleculei, pe cînd o vibrație a atomilor în moleculă dă naștere unei frecvențe în infraroșu numai cînd este însoțită de o modificare a *polarizației* moleculei.) Desigur, cele două metode de studiu a energiei vibraționale sînt complimentare. Cînd vibrațiile sînt active în ambele tipuri de spectre, există o bună concordanță între rezultate.

PROPRIETĂȚILE MAGNETICE ALE MOLECULELOR

Ca orice particulă electrică în mișcare, un electron din învelișul electronic al unui atom produce un cîmp magnetic. Datorită mișcării lui în jurul nucleului, cum și mișcării lui în jurul propriei sale axe, un electron este caracterizat prin un moment magnetic orbital și un moment magnetic de spin. Momentul magnetic al unui atom, ion sau moleculă este egal cu suma geometrică a momentelor tuturor electronilor existenți în atom, ion sau moleculă. Cînd componentele momentelor se compensează reciproc, momentul total al atomului, ionului sau moleculei este zero. În caz de necompensare, atomul, ionul sau molecnla are un *moment magnetic permanent*, μ. Atomii (sau ionii monoatomici) care au orbitali ocupați cu un singur electron, cum și moleculele (sau ionii poliatomici) care conțin atomi cu orbitali ocupați cu un singur electron, au momente magnetice permanente, de exemplu N, Cu^{2+}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Susceptibilitatea magnetică. Dacă o substanță este introdusă într-un cîmp magnetic exterior, $\vec{H}$, aceasta va produce în substanță o *magnetizare indusă*, J. Cînd magnetizarea indusă nu are valori mari, există proporționalitatea : $J = \chi H$, unde χ reprezintă *susceptibilitatea magnetică*. Ea reprezintă magnetizarea indusă de unitatea de intensitate a cîmpului ($\chi = J/H$). În vid, susceptibilitatea substanțelor este zero.

După semnul și valoarea susceptibilității magnetice, substanțele se împart în diamagnetice, paramagnetice și feromagnetice.

Substanțele diamagnetice au momentul magnetic total egal cu zero, rezultat prin compensarea componentelor momentelor magnetice individuale. Cîmpul magnetic exterior induce în substanța diamagnetică un moment magnetic care este de sens opus cîmpului (fig. 38,*a*). Susceptibilitatea magnetică a substanțelor diamagnetice este negativă ($\chi < 0$) și foarte mică (de ordinul 10^{-5}).

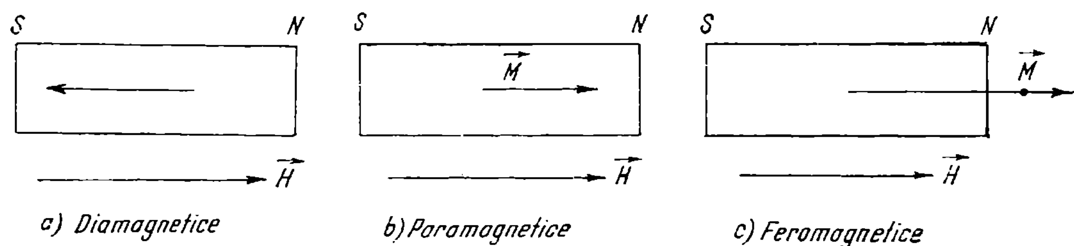


Fig. 38. Comportarea unor substanțe într-un cîmp magnetic exterior.

Substanțele paramagnetice au moment magnetic permanent, datorit în special momentelor magnetice orbitale ale electronilor. Aceste momente, prezente în substanță, dar orientate haotic, la aplicarea cîmpului magnetic exterior se orientează în direcția cîmpului, așa încît substanța se va magne-

tiza în direcția cîmpului (fig. 38,*b*). Susceptibilitatea magnetică a substanțelor paramagnetice este pozitivă ($\chi > 0$), deși mică (de ordinul 10^2).

Substanțele feromagnetice au de asemenea moment magnetic permanent, datorit în special spinilor electronici. Aceste momente, prezente în substanță, sînt mai mult sau mai puțin orientate, astfel încît la aplicarea cîmpului magnetic exterior, substanța se va magnetiza puternic în direcția cîmpului (fig. 38,*c*). Susceptibilitatea magnetică a substanțelor feromagnetice este deci pozitivă ($\chi > 0$) și are valori mari (de ordinul 10^6).

În lumina comportării substanțelor în ce privește *permeabilitatea magnetică*, adică tendința liniilor magnetice de forță de a trece printr-un mediu (o substanță), în comparație cu trecerea lor prin vid, se constată că : liniile magnetice de forță nu pot trece prin substanțe diamagnetice, dar trec prin cele paramagnetice (și feromagnetice). Ca o consecință, așezată în cîmp magnetic, o substanță diamagnetică se orientează perpendicular pe direcția cîmpului, pe cînd o substanță paramagnetică (feromagnetică) se orientează cu lungimea ei paralel cu cîmpul.

Între susceptibilitatea magnetică χ și permeabilitatea magnetică μ există relația :

$$\mu = 4\pi\chi + 1.$$

Susceptibilitatea magnetică a unei substanțe se poate referi la 1 cm^3 de substanță (*susceptibilitate de volum*) sau la 1 g de substanță (*susceptibilitate de masă* sau *specifică*) sau la 1 mol de substanță (*susceptibilitate moleculară*).

Susceptibilitățile magnetice se pot determina experimental.

Determinările de susceptibilitate magnetică au rol important la studiul structurii moleculelor. Astfel, s-a constatat că susceptibilitățile magnetice moleculare, χ_{mol}, se compun aditiv din susceptibilitățile atomice (*incremente atomice*), χ_A, la care se adaugă anumiți „termeni constitutivi" prin care se ține seamă de particularitățile moleculei date (de exemplu prezența unor legături duble sau a unui ciclu aromatic).

Exemplul 1. Ținînd seamă că incrementul atomic este pentru hidrogen $-2,93 \cdot 10^{-6}$ și pentru carbon $-6,00 \cdot 10^{-6}$, susceptibilitatea magnetică moleculară a hexanului normal, C_6H_{14}, este :

$$\chi_{mol} = 6\,\chi_C + 14\,\chi_H = -(6 \cdot 6,00 + 14 \cdot 2,93) \cdot 10^{-6} = -77,0 \cdot 10^{-6}$$

(Valoarea obținută experimental este $-77,1 \cdot 10^{-6}$.)

Exemplul 2. Ținînd seamă de suma contribuțiilor a șase atomi de carbon și a șase atomi de hidrogen, la care se adaugă factorul structural pentru nucleul benzenic ($-1,44 \cdot 10^{-6}$), susceptibilitatea magnetică moleculară a benzenului este :

$$\chi_{mol} = -(6 \cdot 6,00 + 6 \cdot 2,93) \cdot 10^{-6} + (-1,44) \cdot 10^{-6} = -55,02 \cdot 10^{-6}$$

(Valoarea obținută experimental este $-55 \cdot 10^{-6}$.)

Determinările de susceptibilitate magnetică au permis recunoașterea prezenței unui electron necuplat într-o moleculă, problemă importantă

la detectarea radicalilor liberi în soluţii sau la studiul compuşilor metalelor tranziţionale.

Rezonanţa magnetică. Electronul sau nucleul, ca sisteme microscopice cu sarcină, cînd se rotesc în jurul propriei lor axe, generează un cîmp magnetic, Prin urmare, fiecare asemenea sistem este caracterizat de un moment cinetic propriu, $\vec{J}$ — al spinului — şi de un moment magnetic propriu, $\vec{\mu}$.

Dacă asupra unui asemenea sistem se aplică apoi un cîmp magnetic exterior, $\vec{H}$, atunci sistemul va executa o mişcare de precesie, similară giroscopului în cîmpul gravitaţional, adică axa lui se va mişca pe un con (fig. 39). Între cîmpul magnetic exterior, $\vec{H}$, şi momentul magnetic propriu, $\vec{\mu}$, al sistemului are loc o interacţiune, a cărei energie depinde de unghiul (θ) dintre $\vec{\mu}$ şi $\vec{H}$:

$$E = -\vec{\mu}\cdot\vec{H} = -\mu\cdot H\cos\theta$$

Dacă peste cîmpul magnetic $\vec{H}$, static, se mai aplică sistemului un cîmp electromagnetic, $\vec{H}_1$, perpendicular pe primul, $\vec{H}_1 \perp \vec{H}$, atunci se poate produce un schimb de energie cu acest cîmp, în urma căruia unghiul dintre momentul $\vec{J}$ şi cîmpul magnetic $\vec{H}$ se va modifica : prin absorbţia unei cuante de energie, $h\nu$, din cîmpul exterior, acest unghi va creşte, iar la cedarea unei cuante de energie, el se va micşora. Întrucît orientările, cum şi nivelele de energie corespunzătoare sînt cuantificate, relaţia care arată diferenţa de energie între două orientări, $\Delta E = h\nu$, este valabilă numai pentru o anumită valoare a frecvenţei cîmpului. Deoarece prin rezonanţă se înţelege coincidenţa frecvenţei proprii de oscilaţie a unui sistem cu frecvenţa oscilaţiei externe care interacţionează cu sistemul, înseamnă că, în cazul de faţă, condiţia de rezonanţă este dată de coincidenţa frecvenţei proprii, ν, de precesie, a sistemului (*frecvenţa Larmor*), cu frecvenţa ν_0 a cîmpului electromagnetic.

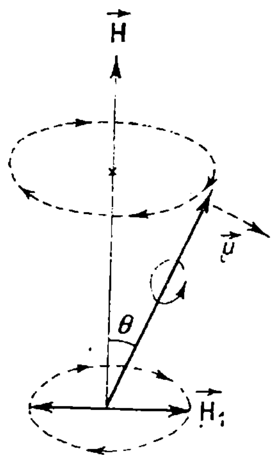


Fig. 39. Mişcare de precesie a unui sistem microscopic de sarcină într-un cîmp magnetic.

După natura sistemului microscopic, efectul de rezonanţă magnetică se numeşte :

— *rezonanţă magnetică nucleară* (r.m.n.), dacă sistemul este un nucleu ;

— *rezonanţă magnetică electronică* sau *rezonanţă electronică de spin* (r.e.s.) dacă sistemul este un electron sau mai mulţi electroni formînd învelişul electronic al unui atom sau ion.

Diferența principală dintre cele două efecte este cauzată de ordinul de mărime diferit al momentelor magnetice ale celor două microsisteme. Electronul avînd masa cu circa 2 000 ori mai mică decît a unui nucleon, are momentul magnetic de același număr de ori mai mare, deci frecvențele corespunzător mai mici.

În cazul condiției de *rezonanță magnetică electronică*, care are expresia :

$$h\nu = g\,\mu_\beta\,\vec{H}$$

unde g este o constantă de proporționalitate, care pentru electron are valoarea 2,0023, iar μ_β este *magnetonul lui Bohr—Procopiu*, care are valoarea $\mu_\beta = eh/4\pi mc = 9{,}271\cdot10^{-21}$ erg/gauss, rezultă că la o intensitate a cîmpului $\vec{H}=10\ 000$ Gs, radiația absorbită de un electron are frecvența $\nu = 28\ 000$ MHz, deci se găsește în regiunea de unde scurte de radio.

În cazul condiției de *rezonanță magnetică nucleară*, care are expresia :

$$h\nu = \frac{\mu_n\vec{H}}{J}$$

unde μ_n este *magnetonul nuclear* și are valoarea $\mu_n = 5{,}05\cdot10^{-24}$ erg/Gs, rezultă că la o intensitate a cîmpului $\vec{H} = 10\ 000$ Gs, radiația absorbită de un proton are frecvența $\nu = 42{,}577$ MHz, deci se găsește în regiunea de microunde.

Aplicînd un cîmp de frecvență mare, perpendicular față de cîmpul static $\vec{H}$, de frecvență ν, și satisfăcîndu-se condiția de rezonanță magnetică :

$$h\nu = \Delta E = g\mu_\beta\vec{H}\ (\text{respectiv } \mu_n\vec{H}/J)$$

o parte din electroni (sau protoni) vor absorbi energie din cîmpul exterior, trecînd pe un nivel de energie superior. Pot avea loc însă și tranziții inverse, de pe nivelele superioare pe cele inferioare. Raportul dintre numărul particulelor de pe nivelul superior, n_1 și cel inferior, n_2, este dat de *legea distribuției lui Maxwell-Boltzmann* :

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\Delta E/RT}$$

în care $R = 1{,}99$ cal·grd^{-1}·mol^{-1}, iar T — temperatura absolută.

Pentru a mări sensibilitatea, se lucrează cu intensități mari ale cîmpului, ținînd seamă că pe măsura creșterii intensității cîmpului magnetic $\vec{H}$ crește ΔE, deci se mărește diferența dintre n_1 și n_2, și ca urmare crește absorbția de energie din cîmpul de frecvență mare.

Prin urmare, spre deosebire de optică, unde se studiază spectrele de emisie datorite tranziţiilor de pe nivele energetice superioare pe cele inferioare, cu ajutorul rezonanţei magnetice se studiază spectrele de absorbţie care apar ca urmare a tranziţiilor de pe nivele energetice inferioare pe cele superioare.

La o radiaţie de frecvenţă fixă, absorbţia are loc la valori ale lui H puţin diferite pentru protonii din molecule diferite sau din aceeaşi moleculă, dar din poziţii neechivalente. Un asemenea efect se numeşte *deplasare chimică*; el se exprimă prin relaţia :

$$\delta = \frac{\vec{H}_c - \vec{H}_r}{\vec{H}_r} \cdot 10^6 = \frac{\nu_c - \nu_r}{\nu_r} \cdot 10^6$$

unde $\vec{H}_c$ este cîmpul magnetic la care se manifestă rezonanţa compusului cercetat şi $\vec{H}_r$ — cîmpul magnetic corespunzător al unei substanţe de referinţă (de obicei apa sau tetrametilsilanul, $Si(CH_3)_4$).

Neconcordanţa dintre cîmpul magnetic $\vec{H}$ aplicat protonului şi cîmpul magnetic $\vec{H}_a$ aparent observat se datoreşte tendinţei electronilor din jurul unui nucleu să ecraneze acesta faţă de cîmpul magnetic exterior.

Deoarece la o intensitate a cîmpului dată, intensitatea de absorbţie este proporţională cu numărul protonilor prezenţi, spectrul r.m.n. dă indicaţii asupra numărului de specii de protoni, cum şi asupra numărului de protoni din fiecare tip existenţi în moleculă. Astfel, de exemplu, după spectrul etanolului, CH_3-CH_2-OH (fig. 40) se deduce existenţa a trei tipuri de protoni, raporturile de intensitate fiind 1 : 2 : 3, ceea ce corespunde cu protonii din $-OH$, CH_2 şi CH_3.

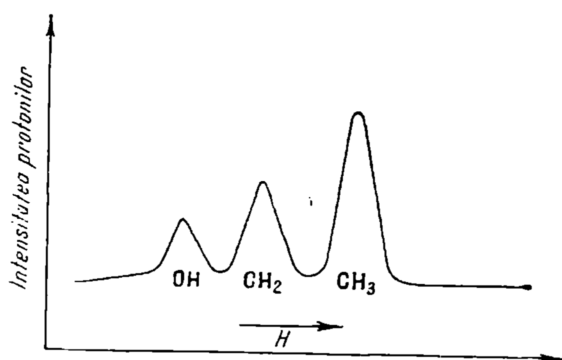


Fig. 40. Spectrul de rezonanţă magnetică nucleară a etanolului.

Mărirea omogenităţii cîmpului magnetic permite să se obţină efecte şi mai fine decît deplasările chimice. Astfel, în cazul spectrului etanolului, realizat într-un cîmp de mare omogenitate, fiecare linie (semnal) este alcătuită la rîndul ei din mai multe linii. Această structură fină a semnalelor se datoreşte interacţiunii reciproce dintre momentele magnetice, interacţiune realizată prin intermediul electronilor de legătură.

Datorită faptului că structura fină a benzilor de absorbţie permite tragerea unor concluzii asupra modului cum sînt legate diferite grupe de atomi în molecule, spectroscopia r.m.n. a devenit un mijloc preţios pentru cercetări în chimia organică. Ea este folosită şi la stabilirea gradului de cristalinitate al unor polimeri,

ca de exemplu a polietilenei, la evaluarea distanței dintre hidrogen și alți atomi în moleculele unor substanțe solide etc. În tehnică, metoda spectroscopiei r.m.n. se aplică la măsurarea cîmpurilor magnetice, la studiul unor izotopi radioactivi etc.

În ce privește spectroscopia r.e.s., ea a permis lămurirea structurii radicalilor liberi și a metalelor de tranziție. Ținînd seamă că la moleculă, spectrul de rezonanță electronică de spin este dat de spinul electronic rezultant pentru întreaga moleculă, înseamnă că vor da asemenea spectre numai acele molecule care au spinul rezultant diferit de zero, adică moleculele care conțin electroni necuplați.

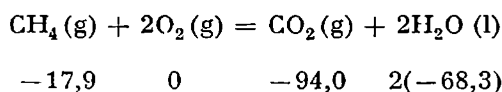
Aplicată la studiul radicalilor liberi, metoda spectroscopiei de r.e.s., prin studiul structurii fine și chiar hiperfine a benzilor de absorbție, a permis punerea în evidență a unor cantități extrem de mici de radicali liberi care apar în anumite reacții chimice și biochimice, cum și tragerea unor serii de concluzii cu privire la structura diferiților radicali liberi în soluții sau cristale și, uneori, chiar decelarea unor radicali liberi necunoscuți încă.

Deși de dată recentă, studiul cu ajutorul spectroscopiei r.e.s., a adus o serie de informații valoroase cu privire la cataliza eterogenă.

NOȚIUNI DE TERMOCHIMIE

Căldura de formare. Prin căldura de formare, ΔH, a unui compus se înțelege creșterea conținutului caloric (adică cantitatea de căldură degajată sau absorbită), cînd un mol din acest compus se formează din elementele componente. Elementele se consideră în așa-numita stare „standard", respectiv în formele lor stabile în condiții normale : temperatura de 25°C și presiunea de 1 atm. S-a adoptat convenția că toate elementele în starea lor standard au conținutul caloric (entalpia) egal cu zero. Ca urmare, entalpia unui compus este egală cu căldura lui de formare.

Ținînd seamă că entalpia unui element este zero și că entalpia unui compus este egală cu căldura lui de formare, se poate calcula efectul termic al unei reacții. Astfel, de exemplu, considerînd reacția de oxidare a metanului și cunoscînd entalpiile, deci căldurile de formare ale componentelor :



$$CH_4\,(g) + 2O_2\,(g) = CO_2\,(g) + 2H_2O\ (l)$$

$$-17{,}9 \qquad 0 \qquad -94{,}0 \qquad 2(-68{,}3)$$

efectul termic al reacției este :

$$\Delta H = [-\ 94{,}0 + 2\,(-\ 68{,}3)] - [-\ 17{,}9 + 0] = -\ 212{,}7 \text{ kcal}$$

Căldura de ardere (combustie). Prin căldura de ardere se înțelege variația entalpiei care însoțește arderea completă a unui mol de compus. Astfel, căldura de ardere a metanului este —212,7 kcal, a benzenului —783,4 kcal, a etanolului —327,0 kcal.

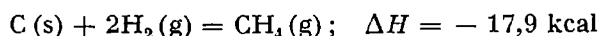
Cunoașterea căldurilor de ardere prezintă importanță în cazul compușilor organici, mai ales al hidrocarburilor, unde produsele de ardere sînt bioxidul de carbon și apa, deoarece din căldurile de ardere se pot calcula căldurile de formare ale unor asemenea compuși organici.

Energia de legătură. Din observații asupra căldurilor de ardere, respectiv de formare, ale unor compuși organici s-a dedus că, căldurile de formare ale moleculelor din atomi au în mare măsură un caracter aditiv. Acest fapt este folosit la calcularea energiei de legătură.

Prin *energie de legătură, numită și căldură de formare a unei legături, se înțelege cantitatea medie de energie necesară pentru desfacerea legăturilor de același tip dintr-o moleculă a unui compus dat.* De exemplu, a patra parte din energia necesară de a desface o moleculă de CH_4 în atomi C și H este considerată a fi energia de legătură pentru legătura C—H. Trebuie menționat că energia de legătură nu este aceeași cu *tăria unei legături* (denumită și *energie de disociere*). Astfel la metan este necesară o energie mai mare pentru a disocia primul atom de H decît pentru disocierea succesivă a celorlalți atomi de H; de aceea, energia de legătură reprezintă *o medie* a celor patru energii. Pe cînd tăria unei legături depinde de tipul și poziția ei în moleculă, energia de legătură poate fi considerată a fi constantă.

Calcularea energiilor de legătură se face cunoscînd valorile căldurilor de disociere în atomi a unor substanțe simple, ca de exemplu hidrogen, oxigen, azot, precum și a căldurii de vaporizare a carbonului, adică pentru trecerea C (solid)→C (vapori). Aceste valori sînt cunoscute pe bază de măsurători spectroscopice (v. tabela 2).

De exemplu cunoscînd căldura de formare a *metanului* :



$$C(s) + 2H_2(g) = CH_4(g); \quad \Delta H = -17{,}9 \text{ kcal}$$

cum și căldura de disociere pentru hidrogen :



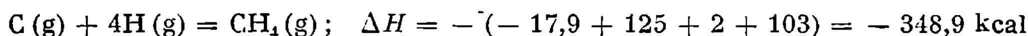
$$H_2 = 2H, \quad \Delta H = 103 \text{ kcal}$$

și de vaporizare pentru carbon :



$$C(s) \rightarrow C(g): \quad \Delta H = 125 \text{ kcal}$$

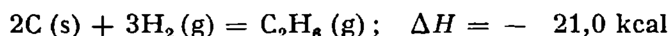
rezultă că :

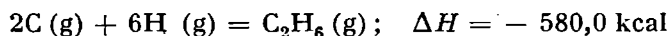


$$C(g) + 4H(g) = CH_4(g); \quad \Delta H = -(-17{,}9 + 125 + 2 + 103) = -348{,}9 \text{ kcal}$$

Deoarece metanul conține patru legături C—H, înseamnă că pentru fiecare legătură C—H, căldura medie de formare, adică energie de legătură,

În mod similar în cazul *etanului* :


$$2C\,(s) + 3H_2\,(g) = C_2H_6\,(g)\,; \quad \Delta H = -\ 21{,}0\ \text{kcal}$$


$$2C\,(g) + 6H\,(g) = C_2H_6\,(g)\,; \quad \Delta H = -\ 580{,}0\ \text{kcal}$$

Căldura de formare a celor șase legături C—H este 523 kcal deci energia de legătură C—C este 57 kcal.

Metoda de calculare a energiei de legătură din căldurile de combustie sau de formare poate fi aplicată și la alte combinații, de exemplu pentru evaluarea energiei de legătură C=C din etilenă sau C≡C din acetilenă. Tot așa, folosind datele pentru legăturile C—H și C—C și căldura de disociere a oxigenului, se pot calcula energiile de legătură pentru C—O (H) din alcooli, C=O din cetone etc.

Valorile energiei de legătură pot fi folosite pentru calcularea căldurii de formare a unui compus, dacă se consideră că energia unei legături între doi atomi dintr-o moleculă poliatomică este independentă de alți atomi din moleculă. Trebuie menționat, însă, că aditivitatea energiilor de legătură nu este cu totul riguroasă. Astfel s-a constatat că, de exemplu, alcanii normali au căldura de formare mai mică decît izomerii cu catena ramificată, deși conțin același număr de legături C—C și C—H.

Cea mai importantă clasă de compuși pentru care numai cu ajutorul energiilor de legătură nu se pot determina precis căldurile de formare sau de reacție, sînt compușii cu duble legături conjugate.

În cazul exemplului clasic al benzenului, între căldura de formare calculată ca suma energiilor a trei legături C—C, a trei legături C=C și a șase legături C—H:

$$(3 \times 81) + (3 \times 146{,}5) + (6 \times 98{,}5) = 1\,273{,}5\ \text{kcal/mol}$$

și căldura de formare determinată experimental, de 1310,4 kcal/mol, este o diferență de 36,9 kcal/mol. Această diferență se datorește stabilizării prin rezonanță a moleculei, adică este energia de rezonanță sau de conjugare.

Căldura de hidrogenare. După cum s-a exemplificat, căldurile de hidrogenare permit evaluarea, cu destulă exactitate, a energiilor de conjugare. Se reamintește (v. „Duble legături conjugate") că, ținînd seamă că pentru hidrogenarea dublei legături din hexenă sînt necesare 28,6 kcal, ar trebui ca hidrogenarea benzenului să fie însoțită de 3 ×28,6 = 85,8 kcal. Căldura de adiție a trei molecule de hidrogen la o moleculă de benzen este însă de 49,8 kcal; aceasta înseamnă că diferența între valoarea calculată și valoarea observată, de 85,8—49,8 = 36 kcal, este energia de conjugare.

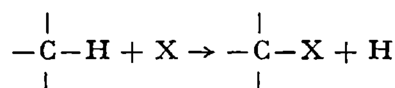
Metoda poate fi aplicată și la alți compuși nesaturați. Astfel, ea a permis observarea că la compușii aromatici, energia de conjugare este mult mai mare decît la alți compuși, cum și lipsa de conjugare la compușii care au două duble legături separate între ele prin două sau mai multe legături simple.

TIPURILE DE REACȚII ORGANICE

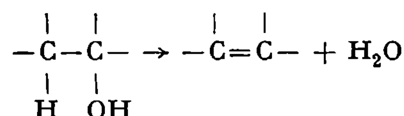
Clasificarea reacțiilor compușilor organici. Reacțiile compușilor organici pot fi studiate și clasificate din mai multe puncte de vedere.

După *mersul reacției*, se deosebesc în principiu trei tipuri de reacții chimice : *reacții de substituție, reacții de eliminare* și *reacții de adiție.*

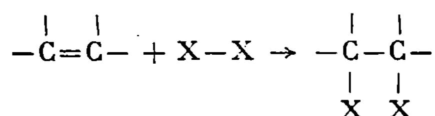
La reacțiile de substituție, notate prescurtat *S*, în cursul reacției, un atom sau o grupă de atomi este înlocuit printr-un alt atom, respectiv grupă de atomi, ca de exemplu :



La *reacțiile de eliminare*, notate prescurtat *E*, în cursul reacției, dintr-o moleculă organică sînt scindați doi atomi sau grupe de atomi cu formarea unei legături multiple, ca de exemplu :



La *reacțiile de adiție*, notate prescurtat *A*, în cursul reacției, de molecula organică se leagă un atom, o moleculă, respectiv un ion, ca de exemplu :

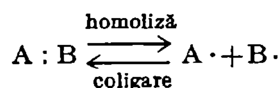


La reacțiile menționate au fost formulate numai reactanții și produsele de reacție, adică s-a indicat numai reacția globală.

Dar, după cum se știe, în reacțiile chimice se rup și se formează legături chimice, proces care constă în esență în o redistribuire a electronilor de valență între atomii moleculelor sau ionilor care participă la reacție. De aceea, un alt aspect de care se poate ține seama la studiul reacțiilor chimice este *modul de rupere și de formare a legăturilor chimice.*

Legătura covalentă poate fi ruptă, respectiv formată, pe două căi : simetric (*homolitic*) sau asimetric (*heterolitic*).

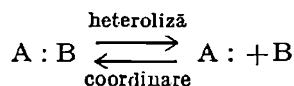
În primul caz, prin ruperea legăturii covalente rezultă două fragmente, posedînd fiecare cîte un electron provenit de la legătura covalentă. Aceste fragmente pot fi fie atomi liberi, de exemplu H· sau Cl·, fie radicali liberi, de exemplu CH_3· sau HO· (Prin punct s-a indicat electronul neîmperechiat.) Procesul se numește *homoliză*. Procesul invers homolizei, adică formarea unei legături simple din atomi sau radicali liberi se numește *coligare* :



Reacțiile în care prin homoliză și coligare se rup și se formează legături covalente se numesc *reacții homolitice.*

Reacțiile homolitice au loc de obicei în fază gazoasă sau în soluțiile unor dizolvanți nepolari. Ele sînt inițiate de o homoliză fie termică (descompuneri termice sau pirolize), fie radiativă (descompunere fotochimică), fie catalitică. Fragmentele rezultate, care au un electron impar, tind nu numai să se stabilizeze combinîndu-se doi cîte doi, dar, de asemenea, pot ataca molecule care au electroni pari, punînd în libertate noi specii cu electroni impari și prin aceasta să producă o reacție înlănțuită.

În al doilea caz, prin ruperea legăturii covalente, perechea de electroni a legăturii rămîne la unul din atomi și rezultă două fragmente, unul posedînd o pereche de electroni, iar celălalt, deficitar în electroni. Aceste fragmente pot fi fie molecule, fie ioni. Procesul se numește *heteroliză* și este invers procesului de formare a unei legături covalente prin combinarea unui donor de electroni (moleculă, sau ion avînd o pereche de electroni neparticipanți) cu un acceptor de electroni (specie deficitară în electroni), proces care se numește *coordinare* :



Reacțiile în care prin heteroliză și coordinare se rup și se formează legături covalente se numesc *reacții heterolitice.*

Reacțiile heterolitice au loc de obicei numai în fază lichidă, și anume în soluțiile unor dizolvanți polari. Majoritatea reacțiilor care se produc la temperatură scăzută sînt reacții heterolitice.

Reacțiile heterolitice pot fi și ele clasificate la rîndul lor. Această clasificare se face după *natura* reactantului.

Cînd două substanțe, A și B, reacționează între ele, una este considerată, în mod convențional, *reactant* și cealaltă *substrat,* adică substanța asupra căreia acționează reactantul.

După structura electronică a reactantului se deosebesc : *reactanți nucleofili,* care posedă o pereche de electroni neparticipanți, din care cauză manifestă afinitate pentru nucleul de la atomul substratului sărac în electroni, și *reactanți electrofili,* care manifestă afinitate pentru o pereche de electroni de la atomul substratului. Reacțiile astfel considerate se numesc *reacții nucleofile* și *reacție electrofile.* Se dau ca exemple de :

reactanți nucleofili Na (metal), SO_2, S^{2-}, CN^-, OH^-, NH_3

reactanți electrofili : Cl_2, HOCl, HNO_3, HCl, $AlCl_3$, $SnCl_4$', Co^{3+}.

n lumina teoriei lui Lewis, după care orice substanță care acceptăÎ electroni este un acid, iar orice substanță care cedează electroni este o bază, reacțiile nucleofile, respectiv electrofile, pot fi considerate reacții acid-bază.

Diferite tipuri de reacţii pot avea loc după ambele mecanisme. Astfel, se cunosc *substituţii nucleofile* şi *substituţii electrofile*, notate uzual S_N şi S_E.

La clasificarea reacţiilor se ţine însă seamă şi de *criterii cinetice.*

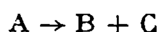
Viteza de reacţie, după cum se ştie, este determinată de numărul de molecule care reacţionează în unitate de timp; ea este proporţională cu produsul concentraţiilor substanţelor care reacţionează şi independentă de concentraţiile altor substanţe prezente. Expresia ei este :

$$\frac{-\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{A}]$$

unde [A] este concentraţia unui reactant A, la timpul t, iar k — o constantă de proporţionalitate, numită *viteză specifică de reacţie* sau *constanta de viteză.* (Semnul negativ arată că la creşterea lui t, concentraţia reactantului, [A], scade.)

La studiul cineticii chimice, reacţiile se împart în clase determinate de *ordinul de reacţie.* Prin ordinul de reacţie se înţelege numărul de atomi sau molecule ale căror concentraţii determină viteza de reacţie. Astfel:

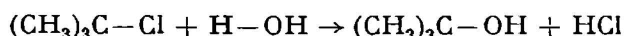
La reacţiile unimoleculare, viteza de reacţie este proporţională cu concentraţia unui singur reactant; deci *ecuaţia cinetică este de ordinul I* :



$$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B} + \mathrm{C}$$

$$\frac{-\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{A}]$$

Un exemplu îl prezintă hidroliza clorurii de *terţ.*-butil, $(CH_3)_3CCl$, unde viteza depinde numai de concentraţia acestui compus şi nu şi de aceea a apei, a cărei concentraţie variază extrem de puţin :

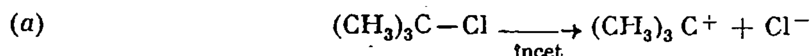


$$(CH_3)_3C{-}Cl + H{-}OH \rightarrow (CH_3)_3C{-}OH + HCl$$

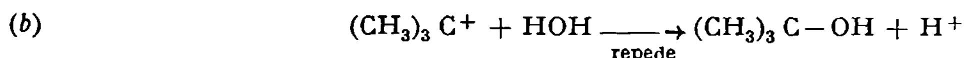
$$\frac{-\mathrm{d}[(CH_3)_3CCl]}{\mathrm{d}t} = k_1[(CH_3)_3CCl]$$

(Este o substituţie nucleofilă de ordinul I, ceea ce se notează S_N1).

De fapt reacţia are loc în două etape :



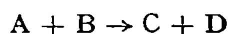
(*a*) $$(CH_3)_3C{-}Cl \xrightarrow[\text{încet}]{} (CH_3)_3C^+ + Cl^-$$



(*b*) $$(CH_3)_3C^+ + HOH \xrightarrow[\text{repede}]{} (CH_3)_3C{-}OH + H^+$$

Etapa *a* este unimoleculară, iar *b* bimoleculară. Deoarece reacţia cu viteza cea mai mică determină ordinul de reacţie, şi cum *a* are viteza cea mai mică, reacţia este unimoleculară.

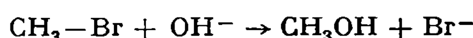
La reacțiile bimoleculare, viteza de reacție este proporțională cu produsul a două concentrații ; deci *ecuația cinetică este de ordinul II*



$$A + B \rightarrow C + D$$

$$\frac{-\,d[A]}{dt} = \frac{-\,d[B]}{dt} = k_2[A]\,[B].$$

Un exemplu îl prezintă hidroliza brom-metanului în amestec alcool-apă și NaOH :



$$CH_3{-}Br + OH^- \rightarrow CH_3OH + Br^-$$

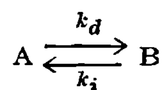
$$\frac{-\,d[CH_3Br]}{dt} = k_2\,[CH_3Br]\,[OH^-]$$

(Este o substituție nucleofilă de ordinul II, ceea ce se notează S_N2.)

În mod similar, viteza unei reacții de ordinul trei este proporțională cu produsul a trei concentrații.

Este o diferență între ordinul unei reacții și molecularitatea ei. Pe cînd *ordinul unei reacții este numai descrierea formei algebrice a ecuației ei diferențiale de reacție, molecularitatea unei reacții este numărul de specii chimice distincte (ioni, molecule, sau atomi liberi) care formează legături noi sau suferă ruperea unor legături vechi în cursul reacției.*

Reacții reversibile. Nici o reacție nu se desfășoară complet ; totdeauna unul sau mai mulți reactanți rămîn în cantități care pot fi incomensurabil de mici sau chiar apreciabile. Aceasta se datorește faptului că produsele rezultate în reacția directă sînt incluse în reacția inversă, regenerînd reactanții. Dacă se consideră cea mai simplă reacție reversibilă :



$$A \underset{k_i}{\overset{k_d}{\rightleftarrows}} B$$

în care k_d, respectiv k_i, reprezintă vitezele reacției directe și inverse, ecuația diferențială de viteză este

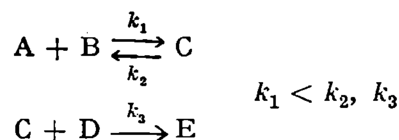
$$\frac{-\,d[A]}{dt} = k_d\,[A] - k_i\,[B]$$

ținînd seama că reactantul A este distrus în reacția directă, dar reformat în reacția inversă.

Din calcule rezultă că, la echilibru, procesul are o constantă de viteză $(k_d + k_i)$; raportul acestor constante, k_d/k_i, este constanta de echilibru pentru reacție.

Reacţii consecutive. În cazul reacţiilor consecutive, — adică o succesiune de reacţii în care produsul uneia din etape devine reactant în reacţia următoare —, deosebită importanţă are mărimea relativă a diferitelor constante de viteză. Viteza globală a procesului este determinată de reacţia cea mai lentă ; această reacţie reprezintă deci *etapa determinantă de viteză.*

În reacţiile consecutive, de exemplu de tipul :



$$k_1 < k_2,\ k_3$$

C reprezintă *intermediarul* procesului. În cele mai multe reacţii, intermediarul nu poate fi izolat. Chiar dacă există numai în mediul de reacţie şi în concentraţii reduse, el are un rol important la desfăşurarea mai departe a procesului. Formarea lui explică de asemenea reacţiile catalitice.

În procesul formulat, creşterea, respectiv scăderea, concentraţiei intermediarului se exprimă prin relaţiile :

$$\frac{+\,d[C]}{dt} = k_1[A][B] \quad \text{şi} \quad \frac{-\,d[C]}{dt} = k_2[C] + k_3[C][D]$$

Deoarece, ţinînd seamă de k_1, k_2 şi k_3, formarea lui C (k_1) are loc lent, pe cînd reacţia inversă (k_2) şi reacţia consecutivă (k_3) se desfăşoară repede, înseamnă că la un anumit moment, concentraţia lui C devine constantă, întrucît atît cît se formează din C, tot atîta dispare. Ca urmare, se stabileşte o *stare staţionară*, la care :

$$\frac{+\,d[C]}{dt} + \frac{-\,d[C]}{dt} = 0$$

Variaţia d[C]/d*t* fiind zero, înseamnă că :

$$k_1[A][B] = k_2[C] + k_3[C][D]$$

de unde rezultă valoarea concentraţiei intermediarului :

$$[C] = \frac{k_1[A][B]}{k_2 + k_3\,[D]}$$

care poate folosi la stabilirea expresiei vitezei de reacţie pentru formarea produsului E :

$$\frac{+\,d[E]}{dt} = k_3\,[C]\,[D] = \frac{k_1k_3[A][B][D]}{k_2 + k_3[D]}$$

Dacă se ia în consideraţie raportul de mărime între k_2 şi k_3, atunci expresia de mai sus poate deveni mai simplă. Astfel cînd :

$k_2 \gg k_3 \qquad k_2 + k_3[D] \approx k_2 \qquad \frac{+d[E]}{dt} = \frac{k_1 k_3[A][B][D]}{k_2}$ reacţia este de ordinul I

$k_2 \ll k_3 \qquad k_2 + k_3[D] \approx k_3[D] \qquad \frac{+d[E]}{dt} = k_1 [A][B]$ reacţia este de ordinul II

Metoda stării staţionare este aplicată la o serie de reacţii chimice organice consecutive.

Teoria stării de tranziţie. Viteza de reacţie creşte cu temperatura; astfel s-a constatat că o creştere cu 10°C a temperaturii duce la o creştere de 2—3 ori a vitezei de reacţie. Deşi o creştere de temperatură duce la o mărire a frecvenţei ciocnirilor bimoleculare, factorul hotărîtor pentru creşterea vitezei de reacţie este mărirea energiei lor de activare. Prin *energie de activare se înţelege diferenţa între energia medie a moleculelor înainte de reacţie şi energia necesară reacţiei.* Moleculele dobîndesc energia adiţională necesară activării prin schimburile de energie la ciocniri. Numai acele molecule care posedă energie de activare sînt capabile să ia parte la o reacţie.

Viteza de reacţie este dependentă de temperatura T şi de energia de reacţie E_a, după cum reflectă relaţia lui Arrhenius :

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}; \quad \text{respectiv } \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

unde A reprezintă numărul total de ciocniri între două molecule reactante, — de unde şi numele de *factor de frecvenţă* sau *factorul lui Arrhenius* —, iar R-constanta gazelor.

O relaţie similară a fost dedusă cu ajutorul teoriei cinetice a gazelor, considerînd reacţia chimică condiţionată de ciocnirile între moleculele reactante; însă se pot ciocni eficace între ele numai acele molecule care posedă energie de activare. În această relaţie :

$$k = PZe^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad \text{respectiv } \ln k = \ln PZ - \frac{E_a}{RT}$$

factorul lui Arrhenius este înlocuit cu produsul dintre numărul de ciocniri, Z, şi *factorul de probabilitate*, numit şi *factor steric*, P. (El arată abaterea valorii experimentale a factorului de frecvenţă A, de la valoarea lui Z calculată după ciocniri.)

Din aceste relaţii se observă că viteza de reacţie este influenţată în cea mai mare măsură de energia de activare; cu cît E_a este mai mic, k este mai mare. Activarea moleculelor este explicată de *teoria stării de*

tranziţie sau a *complexului activat*. Aceasta se poate explica, de exemplu, în cazul unei substituţii nucleofile, în modul următor :



$$\overset{\delta-}{Y}:+R-X \rightleftarrows Y...R...\overset{\delta-}{X} \rightleftarrows X-R+X:$$

Iniţial, reactantul Y se găseşte la o distanţă mare de molecula R—X ; pe măsură, însă, ce el se apropie de R—X, încep să se nască interacţiuni care duc la formarea unui complex între cei doi parteneri (Y atacă din cealaltă parte orbitalul de legătură R—X). Concomitent cu această apropiere se măreşte şi distanţa între R—X.

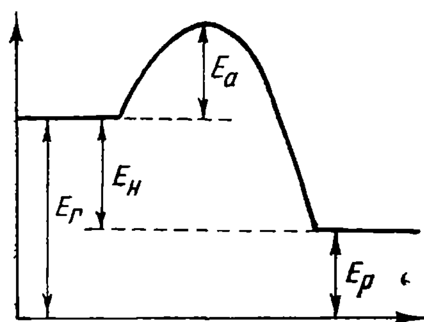
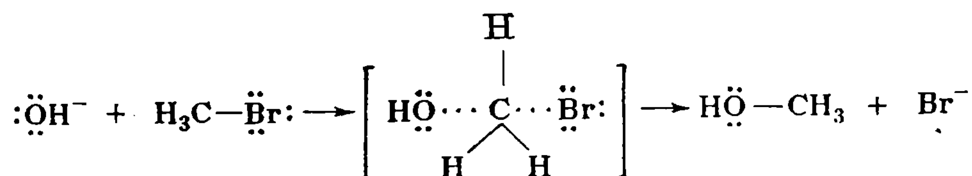


Fig. 41. Variaţiile de energie în cursul unei reacţii : E_r — energia medie a moleculelor reactanţilor ; E_p — energia medie a moleculelor produşilor de reacţie ; E_a — energia de activare ; E_H — căldura de reacţie.

În fig. 41, înălţimea curbei corespunde stării cel mai puţin stabile prin care trec, succesiv, reactanţii pentru a se transforma în produse de reacţie, adică *stării de tranziţie* sau a *complexului activat*. (Trebuie subliniat că starea de tranziţie este numai o stare prin care trec reactanţii în cursul unui proces dinamic, şi nici decum nu constituie un intermediar care ar putea fi izolat.)

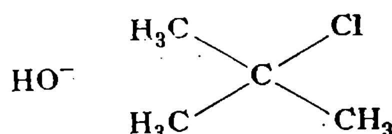
Întregul proces este legat de o variaţie a energiei potenţiale. În molecula R—X energia potenţială este funcţie de distanţa interatomică. Cînd Y se apropie de molecula R—X, începe să se manifeste afinitatea nucleofilă a reactantului Y pentru atomul de carbon electrofil din R. Concomitent cu formarea legăturii Y—R, respectiv pe seama energiei de formare a acestei legături, se produce ruperea legăturii R—X ; orbitalul legăturii care se desface se ocupă cu electronii reactantului electrofil.

Un exemplu tipic pentru o asemenea substituţie nucleofilă de ordinul II (S_N2) este hidroliza alcalină a brom-metanului. Pe măsură ce anionul OH^- se apropie de molecula de brom-metan, de partea opusă a bromului, se produce desprinderea acestuia, sub formă de anion. În starea de tranziţie, care apare intermediar, cei trei atomi de hidrogen sînt dispuşi într-un plan, formînd un unghi de 120° în jurul atomului de carbon, pe cînd vechiul şi noul substituent se găsesc pe o linie perpendiculară pe acest plan :



Formarea stării de tranziţie necesită mai puţină energie decît desfacerea legăturii C—Br.

Spre deosebire de acest caz, hidroliza clorurii de *terţ.*-butil se produce după alt mecanism. Pentru acest derivat halogenat nu este posibilă, din motive sterice, existenţa unei stări de tranziţie (atacul ^-OH este împiedicat de cele trei grupe CH_3) :

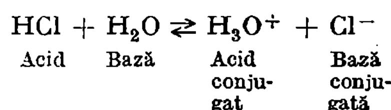


şi deci el se hidrolizează după un mecanism S_N1.

Desprinderea relativ uşoară a Cl^- este influenţată şi de efectul inductiv +I al celor trei grupe CH_3 (halogen terţiar). Numai la reacţiile real bimoleculare se aplică teoria stării de tranziţie.

TEORIA ACIZILOR ŞI BAZELOR

După cum se ştie (v. „Chimia anorganică") acizii au fost definiţi de *Brönsted* drept compuşi *donori de protoni*, iar bazele, drept *acceptori de protoni*. Astfel, de exemplu, la ionizarea acidului clorhidric în apă :



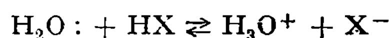
$$HCl + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^-$$

Acid Bază Acid conjugat Bază conjugată

acidul clorhidric cedează un proton şi trece în *baza conjugată* Cl^-, iar apa are rol de bază, întrucît acceptă un proton şi trece în *acidul conjugat* H_3O^+. Prin urmare, are loc un *transfer de protoni*, adică o *reacţie protolitică*.

După definiţia mai generală a lui *Lewis*, se consideră a fi un acid, orice compus capabil să accepte dublete electronice şi o bază, orice compus capabil să cedeze asemenea dublete. În acest sens, reactivii electrofili, ca de exemplu H^+, H_3O^+, $^+NO_2$, BF_3, $AlCl_3$, $ZnCl_2$ sînt *acizi Lewis*, iar reactivii nucleofili, ca de exemplu, HO^-, RO^-, hal$^-$, $>O:$, $\geqslant N:$ sînt *baze Lewis*.

Acizi. Pentru un acid protonic, tăria unui acid în apă :



$$H_2O: + HX \rightleftarrows H_3O^+ + X^-$$

este indicată de gradul de disociere, respectiv de constanta de aciditate :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[X^-]}{[HX]}$$

(Apa fiind în mare exces, are concentraţia considerată constantă.) De multe ori, în loc de constanta de aciditate, K_a, se foloseşte *exponentul de aciditate*, pK_a ($pK_a = -\lg K_a$). De exemplu acidul formic, H—COOH, are $K_a = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$ şi $pK_a = 3{,}77$. Cu cît pK_a are valoarea numerică mai mică, cu atît acidul este mai tare.

De multe ori, în loc de constante de aciditate în calcule se folosesc *activităţi*. Prin activitatea (a_i) unei molecule sau ion se înţelege produsul dintre concentraţia moleculei sau ionului (c_i) şi coeficientul de activitate (f_i) :

$$a_i = f_i \cdot c_i$$

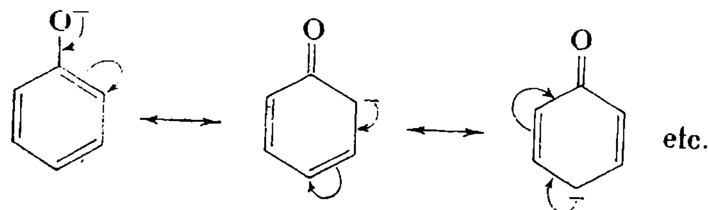
Înlocuind concentraţiile cu activităţi se obţin constante de echilibru independente de dizolvant (*constante de aciditate termodinamice*).

Tăria unui acid este influenţată de diferiţi factori.

D i z o l v a n t u l, cu cît este mai ionizat, cu atît are influenţă mai accentuată asupra disocierii acizilor (şi bazelor). Aşa se explică de ce în apă, care are o constantă dielectrică mare şi o accentuată putere de solvatare, acidul clorhidric este un acid tare, pe cînd în benzen nici nu ionizează.

E l e c t r o n e g a t i v i t a t e a atomului legat de hidrogen, Y—H, influenţează aciditatea unui compus organic, întrucît cu cît Y este mai electronegativ, valoarea lui pK_a este mai mică. De exemplu, valoarea lui pK_a în cazul metanului, H_3C—H, este ≈ 50, pe cînd în cazul metanolului CH_3O—H, ea este ≈ 16.

F a c t o r i i c a r e s t a b i l i z e a z ă Y^- în comparaţie cu YH influenţează de asemenea tăria unui acid organic. Astfel, de exemplu, pe cînd ionul alcoxid, RO^-, nu este mai stabilizat decît însuşi alcoolul, la *fenoli* este posibilă o stabilizare a ionului fenoxid, prin conjugarea sarcinii negative cu electroni π din nucleul aromatic :

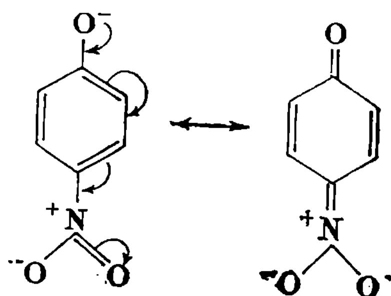


Această conjugare este mult mai accentuată în anionul fenoxid decît în fenol. De aceea, fenolii sînt acizi mult mai puternici decît alcoolii. De exemplu, în cazul fenolului, valoarea lui $pK_a \approx 10$.

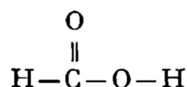
Aciditatea fenolilor este mărită dacă în nucleul fenolic există substituenţi atrăgători de electroni. Această influenţă se manifestă în poziţiile *orto* şi *para*, dar mult mai puţine în *meta*. De exemplu :

Compusul	C_6H_5OH	[*o*-$NO_2-C_6H_4OH$	*m*-$NO_2-C_6H_4OH$	*p*-$NO_2-C_6H_4OH$
pK_a	9,9	7,2	8,35	7,14

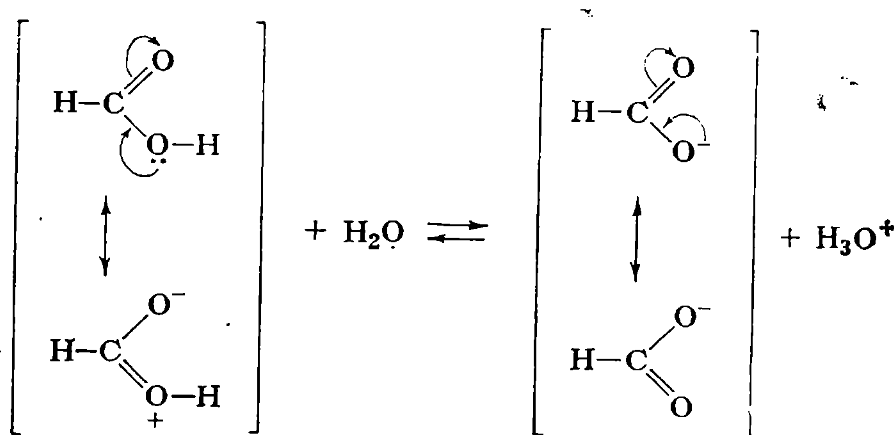
Caracterul acid cel mai accentuat la *p*-nitrofenol se datorește stabilizării anionului rezultat, care uşurează ionizarea :



În cazul *acidului formic*, valoarea mică pentru pK_a (3,77) se datorește atît influenţei grupei carbonil, atrăgătoare de electroni, asupra afinităţii electronice a atomului de oxigen de care este legat protonul :



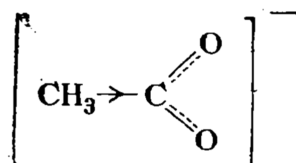
cît, mai ales, stabilizării posibile a anionului format în comparaţie cu molecula de acid formic nedisociată :



Din cauza stabilizării accentuate, recombinarea anionului formiat cu protonul este mai anevoioasă şi deci echilibrul este deplasat spre dreapta ;

în consecinţă acidul formic este un acid relativ tare în comparaţie cu acizii organici obişnuiţi.

La *omologii superiori ai acidului formic*, înlocuirea atomului de hidrogen nehidroxilic cu grupe acil, — care au efect inductiv donori de protoni —, micşorează afinitatea electronică a atomului de oxigen legat de proton şi reduce deci tăria acizilor. În anion, tendinţa de recombinare cu protonul este mai accentuată decît în cazul anionului formiat:



Astfel, de exemplu valoarea pentru pK_a este:

Acidul:	formic	acetic	propionic
pK_a	3,77	4,76	4,88

La acizii superiori, tăria acizilor poate fi influenţată şi de anumiţi factori sterici. Astfel, valoarea pentru pK_a este:

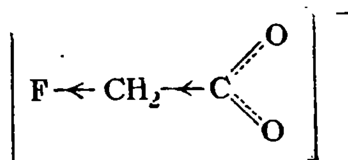
Acidul:	CH_3-CH_2-COOH	$(CH_3)_2CH-COOH$	$(CH_3)_3C-COOH$
pK_a	4,88	4,86	5,05

Tăria acizilor este intensificată de vecinătatea unei legături duble la grupa carboxil. De exemplu, pe cînd în cazul acidului propionic, pK_a are valoarea 4,88, la acidul nesaturat corespunzător, $CH_2=CH-COOH$, acidul acrilic, pK_a are valoarea 4,25. Aceasta se datorește hibridizării sp^2 a atomului de carbon α-nesaturat, care implică o densitate electronică mai mare în vecinătatea nucleului atomului de carbon, adică un caracter mai slab de donor de electron, decît la atomul de carbon cu hibridizarea sp^3. Un asemenea efect, dar mai accentuat, se constată şi în cazul unei legături triple, adică unei hibridizări *sp*. Astfel, acidul propargilic, $CH\equiv C-COOH$, are pentru pK_a valoarea 1,84.

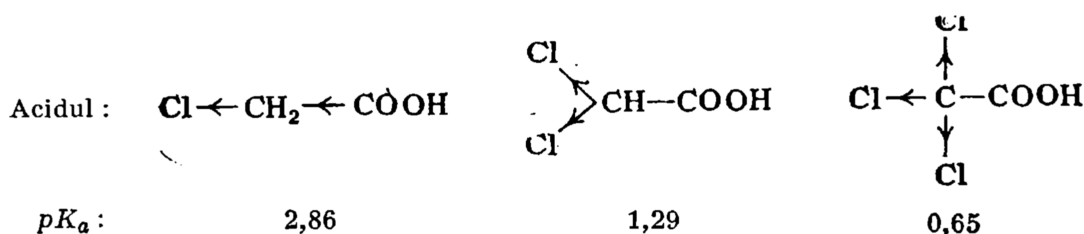
Prezenţa în molecula acizilor carboxilici, a unor substituenţi atrăgători de electroni, ca de exemplu un halogen, al cărui efect inductiv este opus celui al grupei acil, măreşte tăria acizilor. De exemplu:

Acidul:	$CH_3\rightarrow COOH$	$F\leftarrow CH_2\leftarrow COOH$	$Cl\leftarrow CH_2\leftarrow COOH$	$Br\leftarrow CH_2\leftarrow COOH$	$J\leftarrow CH_2\leftarrow COOH$
pK_a	4,76	2,66	2,86	2,90	3,16

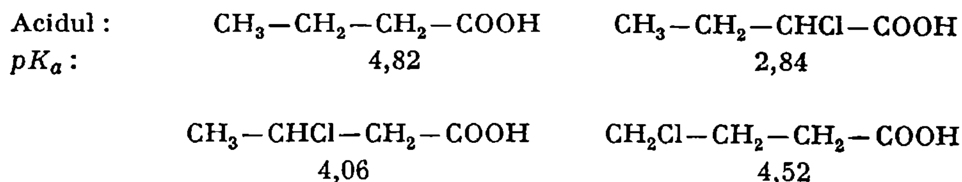
Se constată că, cu cît halogenul este mai electronegativ, cu atît tăria acidului este mai mare. Aceasta se atribuie unei stabilităţi mai mari a anionului, ca urmare a conjugării sarcinii:



Prezenţa mai multor atomi de halogen intensifică şi mai mult tăria acidului. De exemplu:

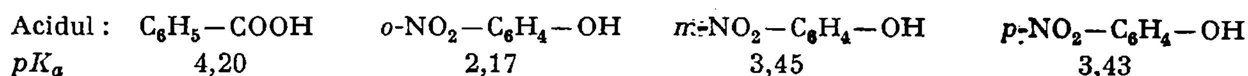


Poziţia halogenului în molecula unui acid carboxilic saturat influenţează tăria acidului, aceasta descrescînd cu cît halogenul este mai departe de grupa carboxil. De exemplu:

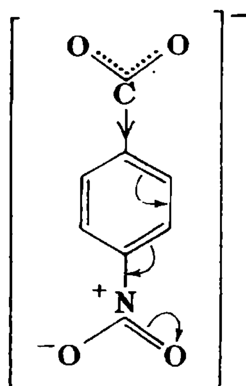


Acizii carboxilici aromatici sînt acizi mai tari decît acizii cicloalcanici corespunzători. De exemplu, valoarea pentru pK_a la acidul benzoic este 4,20, iar la acidul ciclohexancarboxilic 4,87. Aceasta se datoreşte efectului atrăgător de electroni exercitat de radicalul fenil asupra grupei carboxil, în comparaţie cu un atom de carbon saturat. Faptul însă, că acidul benzoic este un acid mai slab decît acidul formic ($pK_a = 3,77$) arată că, în comparaţie cu hidrogenul, radicalul fenil are un efect global de donor de electroni.

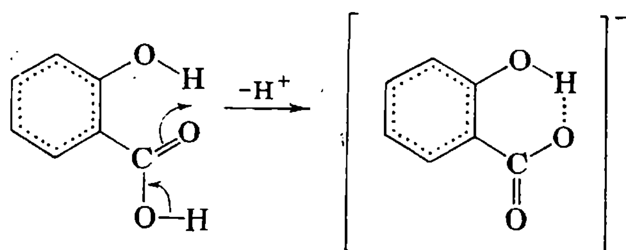
Substituenţii acil nu influenţează, practic, tăria acizilor aromatici. Substituenţii atrăgători de electroni în nucleul benzenic, în special în poziţiile *orto* şi *para*, intensifică tăria acizilor aromatici. De exemplu:



Aceasta se datorește stabilității anionului rezultat la ionizare:



Comportarea, uneori deosebită, a acizilor substituiți în poziții *orto*, poate proveni şi din cauza unor interacțiuni directe între grupele învecinate. De exemplu, o legătură de hidrogen poate stabiliza anionul acidului *o*-hidroxicarboxilic. :



(Valorile pK_a pentru cei trei acizi hidroxibenzoici sînt: izomerul *orto* 2,98, izomerul *meta* 4,08 şi izomerul *para* 4,58.)

Acizii dicarboxilici sînt acizi mai puternici decît acizii monocarboxilici întrucît grupa carboxil este atrăgătoare de electroni. Acest efect descrește cînd grupele carboxil sînt separate între ele de mai mulți atomi de carbon saturați. De exemplu:

Acidul	pK_a	*Acidul*	pK_a
H–COOH	3,77	HOOC–COOH	1,23
CH_3–COOH	4,76	HOOC–CH_2–COOH	2,83
CH_3–CH_2–COOH	4,88	HOOC–CH_2–CH_2–COOH	4,19
C_6H_5–COOH	4,17	HOOC–C_6H_4–COOH	2,98 (*o*)
			3,46 (*m*)
			3,51 (*p*)

A doua disociere a acizilor dicarboxilici se face mai greu, întrucît cel de-al doilea proton trebuie extras dintr-o formație încărcată negativ care conține un substituent donor de electroni.

Baze. Tăria unei baze în apă:



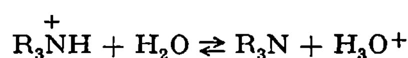
$$R_3N + HOH \rightleftharpoons R_3\overset{+}{N}:H + {}^{-}OH$$

se exprimă prin constanta de echilibru:

$$K_b = \frac{[R_3\overset{+}{N}H]\,[^{-}OH]}{[R_3N]}$$

(Concentrația apei, care este în mare exces, este considerată constantă.)

Tăria unei baze poate fi indicată și prin constanta de aciditate, K_a, dacă se consideră ușurința cu care $R_3\overset{+}{N}H$ pierde un proton:



$$R_3\overset{+}{N}H + H_2O \rightleftharpoons R_3N + H_3O^+$$

de unde:

$$K_a = \frac{[R_3N]\,[H_3O^+]}{[R_3\overset{+}{N}H]}$$

Constanta de echilibru poate fi exprimată și în forma exponențială, pK_b ($pK_b = -\lg K_b$), ceea ce înseamnă că cu cît valorile numerice pentru pK_b sînt mai mici, cu atît baza este mai tare.

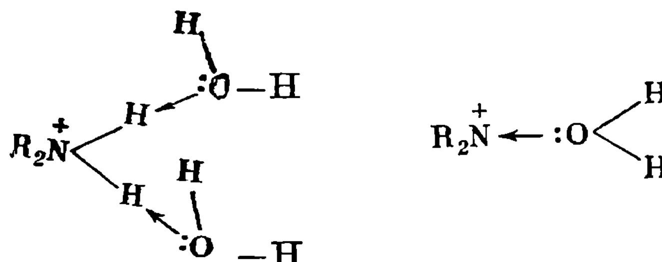
Între valorile pK_a și pK_b există relația:

$$pK_a + pK_b = 14{,}000 \text{ (la } 25°C).$$

În cazul *bazelor alifatice*, efectul inductiv al radicalilor alchil crește bazicitatea atomului de azot:

Compusul	NH_3	CH_3-NH_2	$C_2H_5-NH_2$
pK_b	4,75	3,36	3,33

Însă, în seria: $NH_3 \rightarrow R-NH_2 \rightarrow R_2-NH \rightarrow R_3N$, bazicitatea unei amine în apă este mult mai slăbită, întrucît cationul obținut prin acceptarea unui proton se stabilizează prin solvatare (prin intermediul unor legături de hidrogen):

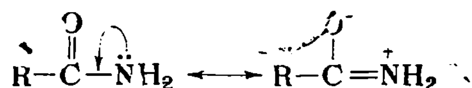


Cu cît numărul atomilor de hidrogen legați de atomul de azot este mai mic, cu atît capacitatea de solvatare va fi mai mică.

Ca urmare, deşi efectul inductiv intensifică bazicitatea, datorită stabilizării cationului prin solvatare, bazicitatea este slăbită, astfel încît unele amine terţiare au o valoare pentru pK_b mai mică decît aminele secundare din aceeaşi serie :

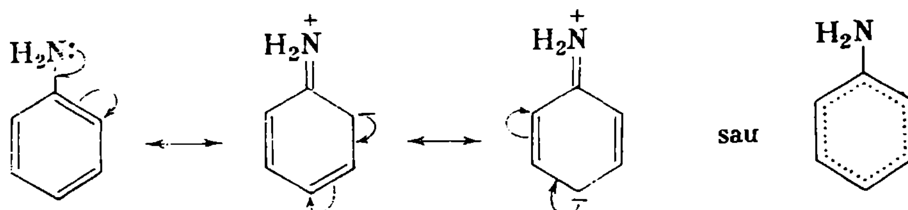
Compusul :	NH_3	$C_2H_5 \cdot NH_2$	$(C_2H_5)_2NH$	$(C_2H_5)_3N$
pK_b	4,75	3,33	3,07	3,12

Vecinătatea unor grupe atrăgătoare de electroni, ca de exemplu Cl, NO_2, slăbeşte bazicitatea centrului bazic. Efectul este deosebit de accentuat în cazul grupei carbonil :

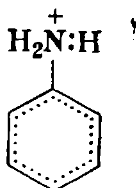


De aceea amidele în apă sînt baze foarte slabe. De exemplu acetamida, CH_3-CONH_2, are $pK_b = 14,5$.

În cazul *bazelor aromatice*, bazicitatea este mult redusă. Faptul că, de exemplu, valoarea pK_b la anilină este 9,38, faţă de 4,75 pentru amoniac şi 3,46 pentru metilamină, se datoreşte conjugării dubletului de electroni de la atomul de azot cu electronii π din nucleu :



O asemenea interacţiune nu are loc cînd la azotul anilinei s-a fixat un proton :



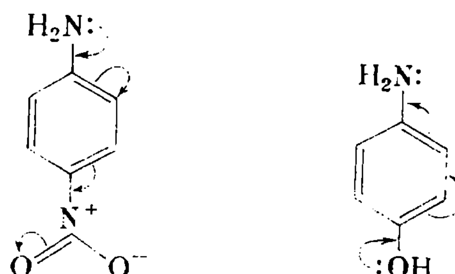
şi dubletul azotului nu mai este liber pentru a participa la conjugare şi deci la stabilizare.

Caracterul bazic slăbeşte cînd de atomul de azot sînt legaţi mai mulţi fenili. Astfel, pe cînd la anilină, $pK_b = 9,38$, la difenilamină, $(C_6H_5)_2NH$, $pK_b = 13,2$, iar trifenilamina nici nu mai poate fi considerată bază.

Alchilii substituiţi la azot sau în nucleu nu influenţează, însă, sensibil conjugarea între dubletul liber la atomul de azot şi orbitalii π delocalizaţi din nucleul benzenic. Astfel:

Amine	$C_6H_5 \cdot NH_2$	$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$	$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$
pK_b	9,38	9,60	9,62	9,62 (*o*)
				9,33 (*m*)
				9,00 (*p*)

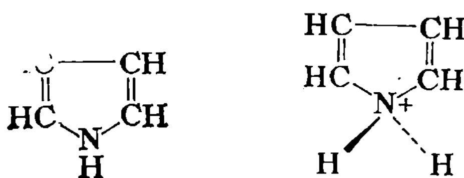
Aceasta se datoreşte caracterului inductiv prea slab al substituentului în comparaţie cu tendinţa de stabilizare prin conjugare a cationului. Cînd, însă, substituentul are un efect inductiv puternic, atunci influenţa lui este sensibilă. Astfel, grupa NO_2 favorizează o conjugare între dubletul liber de la atomul de azot cu orbitalii π delocalizaţi din nucleul benzenic; ca urmare, cationul este mai puţin stabilizat decît în cazul aminei libere. De exemplu: pe cînd pK_b la $C_6H_5-NH_2$ are valoarea 9,38, la nitroaniline, el are valorile: izomer *orto* 14,28; izomer *meta* 11,35 şi izomer *para* 13,02.



Substituenţii, care au o pereche de electroni neparticipanţi ca de exemplu OH şi OCH_3, influenţează de asemenea bazicitatea compusului. Astfel, pentru $HO-C_6H_4-NH_2$, valorile pK_b sînt: izomer *orto* 9,28; izomer *meta* 9,83 şi izomer *para* 8,50 (În ambele cazuri, influenţa substituenţilor poate fi modificată şi de efectele combinate ale unor factori sterici şi polari.)

Bazele heterociclice, cum este de exemplu piridina, au o bazicitate mult mai slabă decît aminele terţiare alifatice. De exemplu la piridină, C_6H_5N, $pK_b = 8,96$, pe cînd la $(C_2H_5)_3N$, $pK_b = 312$. Aceasta se datoreşte faptului că atomul de azot este legat dublu sau triplu; dubletul de electroni fiind mai apropiat de nucleul atomului de azot, este mai puternic reţinut de acesta, deci mai puţin disponibil pentru a capta un proton, ceea ce înseamnă slăbirea caracterului bazic al compuşilor.

La pirol, la care caracterul aromatic este mai puţin accentuat, cationul obţinut prin acceptarea unui proton este mult mai puţin stabil decît molecula neutră:



Pirol

Ca urmare, pirolul este o bază extrem de slabă: $pK_b = 13{,}6$.

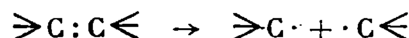
RADICALI ORGANICI LIBERI

Conceptul de radicali organici liberi a intervenit mult în dezvoltarea chimiei în secolele XVIII şi XIX. Termenul de radical a fost folosit de *Gay-Lussac*, *Liebig*, *Berzelius* şi de alţi chimişti din timpul lor pentru a indica fie o parte combinată a unei molecule, fie un radical „liber". Cînd însă, pe la mijlocul secolului al XIX-lea, *Cannizzaro* a reintrodus ipoteza lui *Avogadro* şi a fost adoptată tehnica măsurătorilor de densitate a gazelor pentru determinarea maselor moleculare exacte, s-a constatat că formulele atribuite radicalilor liberi consideraţi descoperiţi, trebuiau dublate. În plus, teoria valenţei a dus la dezvoltarea, de către *Kekulé*, *Cooper* şi alţii, a conceptului atomului de carbon riguros tetravalent, care a eliminat pentru mult timp posibilitatea admiterii unor radicali organici liberi cu carbon „trivalent".

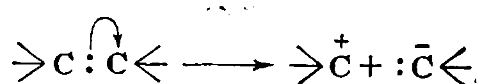
Lucrările lui *M. Gomberg* au atras din nou atenţia asupra acestei probleme clasice: în 1900 el a preparat soluţii ale radicalului stabilit trifenilmetil (tritil) care există în echilibru cu dimerii săi. Este primul radical liber obţinut. În anii care au urmat, chimiştii fizicieni au început să interpreteze studii de cinetică în faza gazoasă prin radicali drept intermediari. Astfel *Nernst* (1918) sugerează că la reacţia hidrogenului cu clor iau parte radicali liberi. *F. Paneth* (1929) descrie experienţe în care alchili de metal au fost pirolizaţi, radicalii alchili rezultaţi fiind identificaţi cu ajutorul unei tehnici speciale.

Un radical liber este o moleculă care are la unul din atomi un orbital ocupat numai de un singur electron. Deci el posedă un număr mai mic de electroni decît cel normal. De obicei, orbitalul necompletat se găseşte la un atom de carbon, mai rar la un atom de oxigen sau de azot.

Radicalii se produc prin *ruperea homolitică* a unei legături covalente:



pe cînd carbocationii și carbanionii rezultă prin *ruperea heterolitică* a legăturilor covalente:



Deci, *spre deosebire de ioni, radicalii liberi sînt neutri; ei sînt asemănători unor atomi monovalenți liberi.*

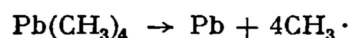
La radicalii liberi ai carbonului hibridizarea este de tipul sp^2. Tendința pronunțată a atomului de carbon de a trece în hibridizarea sp^3, de configurație tetraedrică, și existența unui orbital ocupat de un singur electron explică instabilitatea radicalilor liberi.

Din punctul de vedere al duratei de existență, radicalii liberi pot fi: *cu viața scurtă* și *cu viață lungă.*

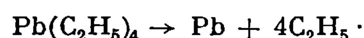
Radicali liberi cu viață scurtă. Cei mai cunoscuți reprezentanți ai acestei grupe sînt radicalii: metil, $CH_3\cdot$, etil, $C_2H_5\cdot$ și fenil, $C_6H_5\cdot$, adică radicalii unor hidrocarburi simple.

Obținerea radicalilor liberi cu viața scurtă se poate realiza prin diferite metode, dintre care mai importante sînt: descompunerile termice și fotochimice, electroliza și reacțiile de oxido-reducere prin ioni anorganici, cu transferul unui electron.

1. *Descompunerea termică* a fost metoda care a permis obținerea pentru prima dată a unor radicali liberi cu viața scurtă, și anume a radicalilor metil și etil ca produse de descompunere termică a tetrametilplumbului, respectiv a tetraetilplumbului:



$$Pb(CH_3)_4 \rightarrow Pb + 4CH_3\cdot$$



$$Pb(C_2H_5)_4 \rightarrow Pb + 4C_2H_5\cdot$$

Viața radicalilor liberi este de o durată foarte mică.

În faza gazoasă, radicalii liberi, în special cei cu dimensiuni mici, se pot combina doi cîte doi (*dimerizare*), ca urmare fie a ciocnirilor între ei, fie cu un perete. La radicalii mai mari, dimerul rezultat din doi radicali se rupe imediat în două molecule stabile: un alcan și o alchenă (*disproporționare*):

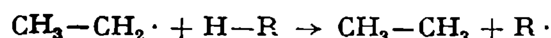


dimerizare: $CH_3-CH_2\cdot + \cdot CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$



disproporționare: $CH_3-CH_2\cdot + \cdot CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_3 + CH_2=CH_2$

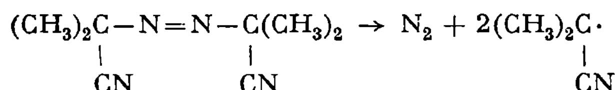
În soluție, abundența relativă a moleculelor dizolvantului face ca, de multe ori, radicalii inițiali să dispară prin reacția cu dizolvantul:



$$CH_3-CH_2\cdot + H-R \rightarrow CH_3-CH_3 + R\cdot$$

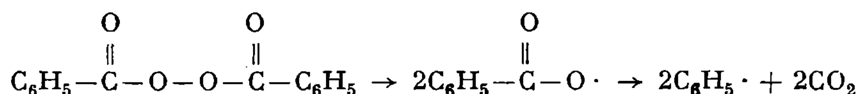
Ca urmare a transferului de atomi de hidrogen de la moleculele dizolvantului la radicali, rezultă alți radicali liberi, care se stabilizează prin dimerizare sau disproporționare.

Descompunerea termică se produce mai ușor în cazul legăturilor cu alte elemente decît carbonul. Astfel, se obțin radicali liberi prin descompunerea azo- și diazo-derivaților sau a azonitrililor. Ca exemplu se menționează descompunerea azoizobutironitrilului, la circa 80°C :



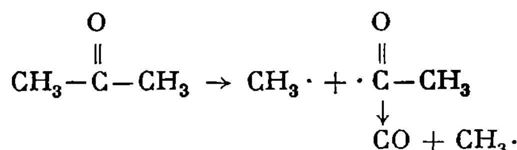
din care cauză acest compus este folosit ca inițiator al unor reacții.

Deosebit de rapid se descompun la temperaturi scăzute peroxizii organici, cum este peroxidul de benzoil :

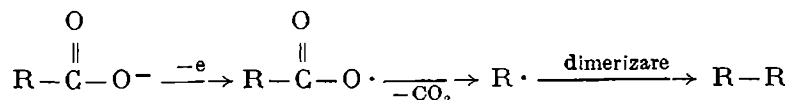


de asemenea folosit ca inițiator.

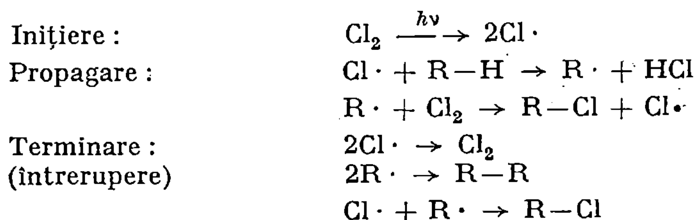
2. *Descompunerea fotochimică* poate fi ilustrată prin descompunerea acetonei în stare de vapori sub influența luminii ultraviolete. Ca urmare a ruperii unei legături C—C rezultă un radical metil și un radical acetil, care, la rîndul lui, se descompune într-un radical metil și oxid de carbon :



3. *Electroliza* ca metodă de obținere a radicalilor liberi este exemplificată prin sinteza electrolitică a hidrocarburilor după *Kolbe*. Prin oxidarea anodică a sărurilor unor acizi carboxilici în soluție apoasă rezultă radicali de carboxilat, RCOO·, care, — prin decarboxilare —, trec în radicali alchili, R·, ce se stabilizează repede prin dimerizare :

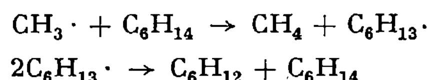


Reacțiile radicalilor liberi sînt uzual procese înlănțuite. Se reamintește ca exemplu clorurarea fotochimică a unei hidrocarburi :



Există diferite tipuri de etape de propagare. Ca exemple se indică reacțiile de transfer de atom și reacțiile cu adiția unui radical la o legătură nesaturată.

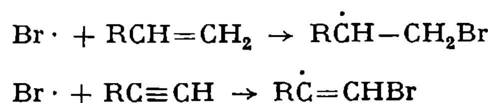
Reacțiile de transfer de atom sînt cele mai comune procese pe care le pot suferi radicalii. Atomul transferat este de obicei hidrogen sau un halogen. Exemple sînt extragerea de atomi de hidrogen din moleculele unui dizolvant, ca de exemplu hexanul:



$$CH_3\cdot + C_6H_{14} \rightarrow CH_4 + C_6H_{13}\cdot$$
$$2C_6H_{13}\cdot \rightarrow C_6H_{12} + C_6H_{14}$$

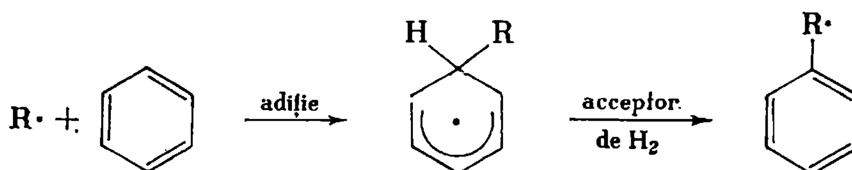
sau reacțiile de clorurare a hidrocarburilor.

Reacțiile de adiție a radicalilor la o legătură nesaturată reprezintă un alt tip de reacții care apar în secvența de propagare a proceselor înlănțuite prin radicali liberi. Aici sînt cuprinse adiția radicalilor monomeri la duble sau triple legături carbon-carbon:

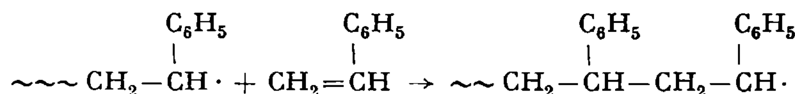


$$Br\cdot + RCH{=}CH_2 \rightarrow R\dot{C}H{-}CH_2Br$$
$$Br\cdot + RC{\equiv}CH \rightarrow R\dot{C}{=}CHBr$$

și adiția radicalilor la cicluri aromatice:

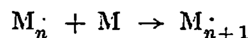


Etapa de propagare la polimerizarea vinilică este de asemenea o reacție de adiție; în acest caz, radicalul polimer se adiționează la o dublă legătură. De exemplu, în cazul stirenului:



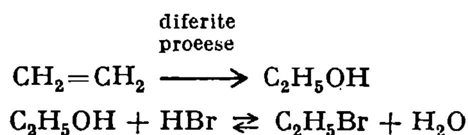
$$\sim\sim\sim CH_2{-}\underset{|}{\overset{C_6H_5}{CH}}\cdot + CH_2{=}\overset{C_6H_5}{CH} \rightarrow \sim\sim CH_2{-}\overset{C_6H_5}{CH}{-}CH_2{-}\overset{C_6H_5}{CH}\cdot$$

Un asemenea proces se poate nota prescurtat:



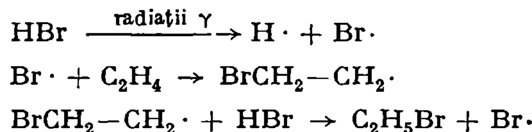
$$M_n^{\cdot} + M \rightarrow M_{n+1}^{\cdot}$$

Aplicațiile industriale ale reacțiilor radicalice sînt deosebit de importante. De exemplu, pentru bromura de etil, care în mod curent se fabrică după un proces bazat pe o reacție de înlocuire ionică prin ionul Br^-:



$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{\text{diferite proeese}} C_2H_5OH$$
$$C_2H_5OH + HBr \rightleftarrows C_2H_5Br + H_2O$$

s-a elaborat recent (1963) un proces inițiat prin radiații γ:

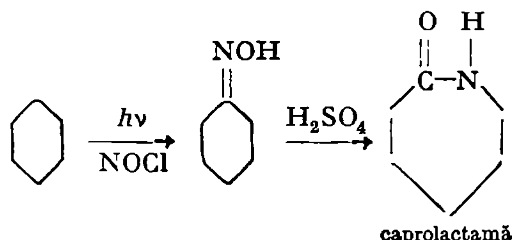

$$HBr \xrightarrow{\text{radiații } \gamma} H\cdot + Br\cdot$$
$$Br\cdot + C_2H_4 \rightarrow BrCH_2-CH_2\cdot$$
$$BrCH_2-CH_2\cdot + HBr \rightarrow C_2H_5Br + Br\cdot$$

Deci reacția globală este:

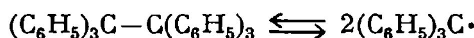

$$HBr + C_2H_4 \xrightarrow{\text{radiații } \gamma} C_2H_5Br$$

Noul proces nu produce produse secundare și este mult mai eficace.

Tot așa se poate obține caprolactama, după un proces modern (1962), prin oximarea directă a ciclohexanului cu clorură de nitrozil prin inițiere fie cu lumină, fie cu radiații γ:



Radicali cu viață lungă. Hexafeniletanul, $(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3$, o substanță solidă, incoloră, la dizolvare în dizolvanți nepolari, de exemplu în benzen, dă o soluție de culoare galbenă, care este atrasă de un cîmp magnetic, dovedind prezența unei substanțe paramagnetice. În contact cuoxigenul din aer se formează un peroxid de trifenilmetil, $(C_6H_5)_3-C-O-O-C(C_6H_5)_3$, sau cu iod, iodura de trifenilmetil, $(C_6H_5)_3C-J$. Asemenea constatări au dus la concluzia că, în soluție, hexafeniletanul este în parte disociat în radicali trifenilmetil:


$$(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2(C_6H_5)_3C\cdot$$

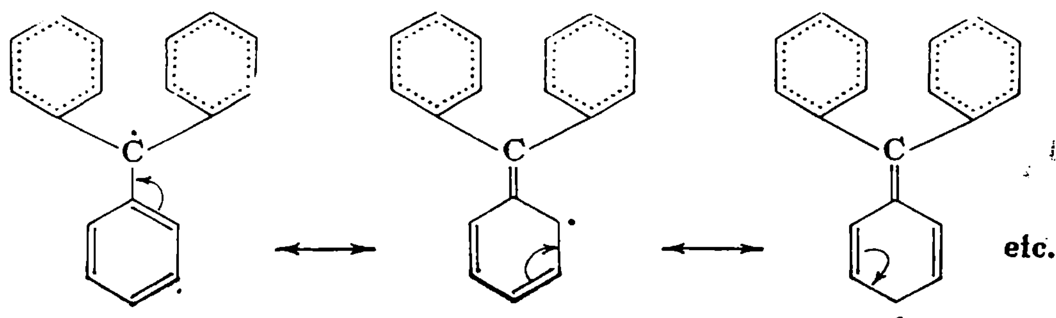
Gradul de disociere este foarte mic. (Într-o soluție de 3% hexafeniletan în benzen, la 20°C, gradul de disociere este 0,02; el crește cu temperatura.)

Radicalul trifenilmetil este reactiv. După cum s-a arătat, în contact cu oxigenul formează un peroxid insolubil, iar cu bromul sau iodul, o halogenură de trifenilmetil. De asemenea poate reduce sărurile unor metale cu potențial negativ mare (Hg, Ag, Au, Pt), la metalul respectiv.

Sînt însă unele reacții ale radicalilor alchil pe care radicalii aril nu le dau, ca de exemplu adiția la alchene simple, sau extragerea unui atom de hidrogen din moleculele de hidrocarburi.

Reactivitatea mai redusă a radicalului trifenilmetil în comparație cu radicalii alchil se datorește faptului că la radicalul trifenil (spre deosebire

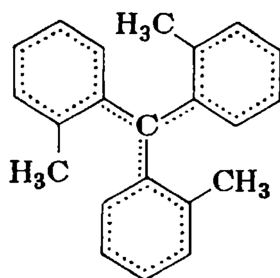
de hexafeniletanul) se manifestă tendința de conjugare a electronului necuplat cu orbitalii π din ciclurile benzenice:



Energia de conjugare a radicalilor trifenilmetil formați compensează o parte din energia de disociere a legăturii C—C din hexafeniletan, astfel încît această energie de disociere este relativ mică.

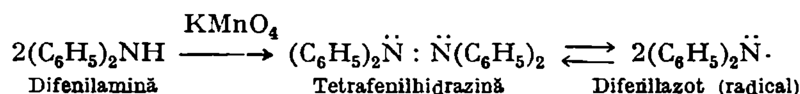
Ușurința de formare și stabilitatea radicalilor trifenilmetil se datoresc în mare măsură și unei împiedicări sterice în hexafeniletan, care poate fi slăbită prin disociere.

În sprijinul acestei explicații este constatarea că legătura C—C din hexafeniletan este mai lungă decît legătura C—C din etan (1,58 Å față de 1,54 Å), deci mai slabă. De asemenea s-a constatat că introducerea unor substituenți în nuclee intensifică disocierea, mai ales cînd substituenții se găsesc în poziții *orto*, unde împiedicarea sterică este mai mare. Astfel, de exemplu, la radicalul tri-(o-metilfenil)-metil nu se manifestă tendința de asociere. Interacțiunea grupelor metil din poziția *orto* cu atomii de hidrogen vecini împiedică nucleele să realizeze coplanaritatea. (Aceasta duce însă la o micșorare a energiei de conjugare.)



Tri-(o-metilfenil)-metil

Radicali liberi cu electronul neîmperecheat la azot se obțin de obicei prin încălzirea tetraaril-azinelor în dizolvanți nepolari. Astfel, radicalii difenil-azot rezultă prin încălzirea la 80°C a unei soluții de tetrafenilhidrazină în xilen:

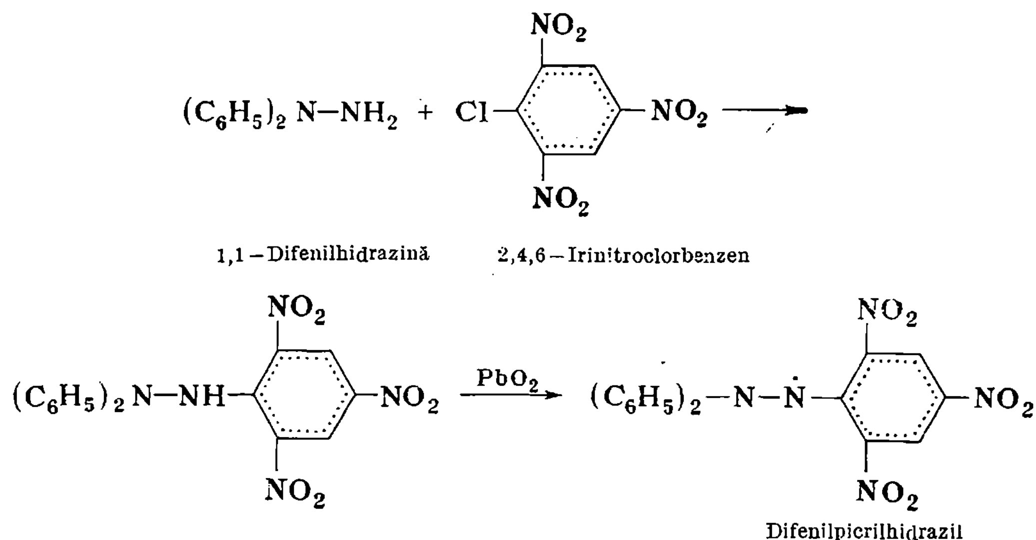


$$2(C_6H_5)_2NH \xrightarrow{KMnO_4} (C_6H_5)_2\ddot{N}:\ddot{N}(C_6H_5)_2 \rightleftarrows 2(C_6H_5)_2\ddot{N}\cdot$$

Difenilamină — Tetrafenilhidrazină — Difenilazot (radical)

La răeire, culoarea verde a soluției dispare. Cînd nucleele benzenice conțin substituenți în poziția *para*, radicalii sînt mai stabili. În general, însă, radicalii diaril-azot sînt mai puțin stabili decît radicalii triaril-metil.

Radicalul difenilpicrilhidrazil, care se prepară din 1,1-difenilhidrazină şi 2,4,6-trinitroclorbenzen (clorură de picril):



este deosebit de stabil. Este o substanţă de culoare violetă. Cu alţi radicali liberi dă compuşi stabili şi izolabili, care sînt incolori. De aceea este folosit la identificarea prezenţei de radicali liberi care s-ar forma în cursul unor reacţii.

PARTEA A DOUA
HIDROCARBURI

Hidrocarburile sînt combinații formate din carbon și hidrogen; ele reprezintă cea mai importantă clasă de produși organici binari.

Numărul hidrocarburilor este foarte mare, atît din cauza numărului variat de atomi de carbon care intră în molecula hidrocarburii, cît și din cauza posibilităților diferite de legare a atomilor de carbon între ei.

După tipul de legătură a atomilor de carbon între ei și după forma catenei atomilor de carbon, se deosebesc următoarele clase de hidrocarburi:

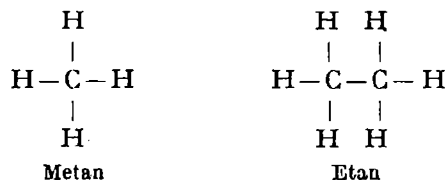
— hidrocarburi saturate (aciclice și ciclice);
— hidrocarburi nesaturate (aciclice și ciclice);
— hidrocarburi aromatice.

HIDROCARBURI SATURATE ACICLICE (ALCANI)

Hidrocarburile saturate aciclice, numite și *alcani*, denumire care tinde să înlocuiască denumirea uzuală de *parafine*, dată în trecut acestor hidrocarburi, sînt combinațiile fundamentale ale chimiei organice, toate celelalte combinații organice putînd fi considerate ca derivați ai lor.

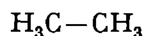
Hidrocarburile saturate aciclice sînt formate din catene de atomi de carbon legați între ei prin legături simple, celelalte valențe ale atomilor de carbon fiind saturate cu atomi de hidrogen. Prin urmare, în moleculele alcanilor apar numai legături σ.

Structură. Cea mai simplă hidrocarbură aciclică saturată este metanul, CH_4. Celelalte hidrocarburi din această clasă pot fi considerate formal ca derivați ai metanului rezultați prin substituirea unuia sau mai multor atomi de hidrogen cu radicali de hidrocarburi. Astfel, dacă un atom de hidrogen din metan se înlocuiește cu un radical metil, $-CH_3$, rezultă hidrocarbura imediat superioară, cu compoziția C_2H_6, *etanul*:



Metan Etan

Etanul mai poate fi considerat rezultat prin unirea a doi radicali $-CH_3$:



Se observă că etanul conţine o grupă CH_2 mai mult decît metanul.

Dacă se consideră că în molecula etanului unul din atomii de hidrogen este înlocuit formal cu un radical metil, $-CH_3$, rezultă hidrocarbura saturată C_3H_8, *propanul* :



Acesta mai poate fi considerat ca derivînd din metan prin înlocuirea a doi atomi de hidrogen cu doi radicali metil, $-CH_3$ (sau prin înlocuirea unui atom de hidrogen cu un radical etil, $-C_2H_5$) :



Propanul conţine o grupă CH_2 mai mult decît etanul.

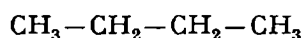
Dacă se consideră continuarea înlocuirii în mod succesiv a cîte unui atom de hidrogen din hidrocarburi cu cîte un radical $-CH_3$ rezultă o serie de hidrocarburi, fiecare deosebindu-se de cea precedentă printr-o grupă CH_2 :

metan	CH_4
etan	CH_3-CH_3
propan	$CH_3-CH_2-CH_3$
butan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$
pentan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
hexan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
heptan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
octan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
nonan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
decan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

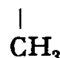
O serie de substanţe în care fiecare termen al seriei se deosebeşte de cel precedent şi de cel următor printr-o grupă CH_2 se numeşte *serie omologă.* Fiecare termen al acestei serii este omologul superior al celui precedent. Structura chimică a catenei termenilor seriei omologe, adică a omologilor, este identică. Ca urmare, şi proprietăţile chimice ale omologilor sînt foarte asemănătoare. Proprietăţile fizice, în special cele cu caracter aditiv, ca : densitate, viscozitate, variază în raport cu lungimea catenei.

Dacă se înlocuieşte cu un radical, atomul de hidrogen legat de unul din atomii de carbon marginali (primari) ai hidrocarburii, rezultă seria hidrocarburilor saturate aciclice cu catenă liniară, adică a *hidrocarburilor normale.* Dacă însă înlocuirea se face la un atom de carbon secundar, atunci rezultă *o hidrocarbură cu catenă ramificată.* O asemenea izomerie de catenă este posibilă începînd cu butanul. Astfel, de exemplu, de la propan, C_3H_8,

derivă, pe lîngă *butanul*, C_4H_{10}, *normal* (I), şi un izomer cu structură ramificată, *izobutanul* (II) :



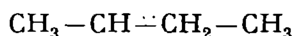


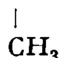


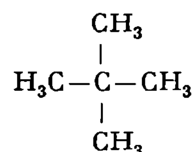
(I) (II)

La fel există trei izomeri ai pentanului, C_5H_{12} : unul normal şi ceilalţi doi cu catenă ramificată (izopentani) :









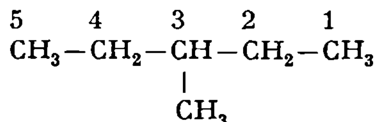
(I) (II) (III)

Numărul izomerilor hidrocarburilor saturate aciclice este foarte mare ; el creşte cu numărul atomilor de carbon din moleculă. De exemplu, hidrocarbura $C_{20}H_{42}$, (eicosan), poate avea 366 319 izomeri. În realitate, însă, nu s-au izolat toţi izomerii posibili.

Nomenclatură. Primii patru alcani cu catenă neramificată, adică normali (*n*-alcani) se numesc : *metan*, *etan*, *propan*, *butan*. Alcanii superiori au numele format dintr-un prefix numeric (care arată, în lb. greacă, numărul atomilor de carbon din moleculă) şi terminaţia *an*. De exemplu : *pentan*, *hexan*, *heptan*, *octan*.

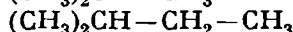
Radicalii monovalenţi derivaţi din alcani normali prin îndepărtarea unui atom de hidrogen de la un atom de carbon terminal se numesc *alchili* normali. Numele lor se formează din numele hidrocarburii respective, prin înlocuirea terminaţiei *an* cu terminaţia *il*. De exemplu : CH_3— se numeşte *metil*, CH_3—CH_2— se numeşte *etil*, CH_3—CH_2—CH_2 — se numeşte *propil*.

Alcanii cu catena ramificată au numele format din numele catenei laterale notat ca prefix la numele celei mai lungi catene prezente în formulă. De exemplu hidrocarbura :

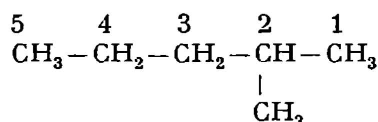


se numeşte 3-metilpentan.

Pentru următoarele hidrocarburi nesubstituite sînt folosite denumirile :

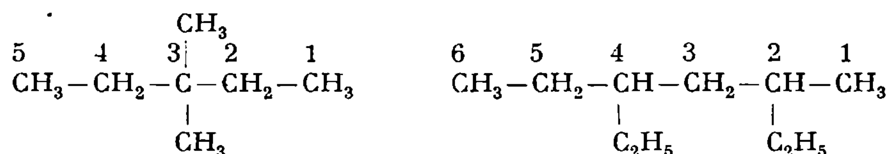
2-metilpropan	 $(CH_3)_2CH-CH_3$	*izobutan*
2-metilbutan	 $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_3$	*izopentan*
tetrametilmetan	 $(CH_3)_4C$	*neopentan*
2-metilpentan	 $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-CH_3$	*izohexan*

Poziția catenei laterale se indică printr-un număr. Pentru aceasta, catena cea mai lungă se numerotează de la un capăt la altul, cu numere arabe, în acea direcție în care catena laterală să ocupe poziția cu numărul cel mai mic. De exemplu :



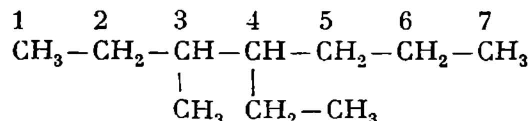
se numește 2-metilpentan (și nu 4-metilpentan).

Prezența mai multor catene laterale identice se indică prin prefixele *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-*, *hexa-*, *hepta-*, *octa-*, *nona-*, *deca-* etc. la numele radicalului. De exemplu : hidrocarburile



se numesc 3,3-*di*metilpentan, respectiv 2,4-*di*etilhexan.

Prezența mai multor catene laterale diferite se indică în ordinea complexității sau în ordinea alfabetică. De exemplu, după ordinea complexității, hidrocarbura :



se numește 3-metil-4-etilheptan. În ordinea alfabetică, hidrocarbura se numește 4-etil-3-metilheptan.

Radicalii bivalenți și trivalenți derivați din alchili, prin îndepărtarea unuia sau a doi atomi de hidrogen de la atomul de carbon care are valența liberă, au numele format prin adăugarea terminației *-iden* respectiv *-idin* la numele radicalului monovalent corespunzător. De exemplu : $CH_3-CH=$ se numește etil*iden* ; $CH_3-C\equiv$ se numește etil*idin* ; $CH\equiv$ se numește metil*idin* (sau *metin*).

Radicalul $CH_2=$ se numește *metilen*.

Radicalii bivalenți derivați din alcani normali prin indepărtarea unui atom de hidrogen de la fiecare din cei doi atomi de carbon terminali din catenă se numesc : $-CH_2-CH_2-$ *etilen*, $-CH_2-CH_2-CH_2-$ *trimetilen*, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ *tetrametilen*, etc.

Formulă generală. Într-un alcan normal, atomii de carbon din catenă fiind saturați cu cîte doi atomi de hidrogen, cu excepția celor doi atomi de

carbon marginali, — pentru a căror saturare sînt necesari cîte trei atomi de hidrogen, — rezultă că într-o asemenea hidrocarbură cu n atomi de carbon se găsesc $2n+2$ atomi de hidrogen. Prin urmare, formula generală a alcanilor este C_nH_{2n+2}.

Pe baza formulei generale se poate stabili formula moleculară a oricărui alcan dacă i se cunoaște numărul atomilor de carbon. De exemplu, dacă în moleculă există un atom de carbon ($n=1$), numărul atomilor de hidrogen este $2\cdot1+2=4$, formula hidrocarburii respective este deci CH_4. Tot așa, pentru o moleculă care conține doi atomi de carbon ($n=2$), numărul atomilor de hidrogen este $2\cdot2+2=6$; formula hidrocarburii respective este C_2H_6.

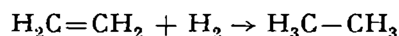
Răspîndire în natură. Unii alcani se formează prin descompunerea lentă, în absența aerului, a materiilor organice, mai ales din lemn, turbă, lignit, huilă. De aceea, ei se găsesc în gudroanele de distilare ale acestor substanțe. Cantități mari de alcani se găsesc în țițeiuri și gaze naturale. Astfel, parafina din țiței este un amestec de alcani superiori.

Alcani cu număr mare de atomi de carbon se găsesc și în unele plante.

Extragerea alcanilor în stare pură din produsele naturale este anevoioasă. Proprietățile lor fiind foarte asemănătoare și punctele de fierbere foarte apropiate, ele se separă greu prin metodele cunoscute.

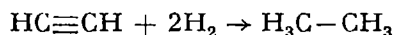
Metode de preparare. Pentru obținerea anumitor alcani în stare pură se recurge de obicei la următoarele metode:

1. *Hidrogenarea hidrocarburilor nesaturate* duce la formarea multor alcani. Adiția uneia sau a două molecule de hidrogen la o dublă, respectiv la o triplă legătură între atomii de carbon, prin acțiunea directă a hidrogenului asupra hidrocarburii nesaturate, necesită însă temperaturi înalte; ea se desfășoară la temperaturi mai scăzute în prezența de catalizatori. De exemplu, dacă se trece un amestec de etilenă și hidrogen peste nichel fin divizat, la 150—200°C, are loc adiția hidrogenului cu formare de etan:



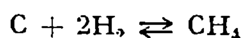
$$H_2C{=}CH_2 + H_2 \rightarrow H_3C{-}CH_3$$

Tot așa, rezultă etan prin hidrogenarea catalitică a acetilenei:



$$HC{\equiv}CH + 2H_2 \rightarrow H_3C{-}CH_3$$

2. *Sinteza directă din elemente* este o metodă curentă pentru obținerea alcanilor. Dacă într-o atmosferă de hidrogen se produce un arc electric între doi electrozi de cărbune rezultă un amestec de metan, acetilenă și puțin etan (*M. Berthelot*, 1856). Această reacție este realizabilă, în cazul metanului, și fără arc electric, însă în prezență de catalizatori de nichel sau fier. Reacția fiind exotermă, ridicarea temperaturii deplasează echilibrul spre stînga. Astfel, pe cînd la circa 300°C reacția decurge în direcția formării metanului:

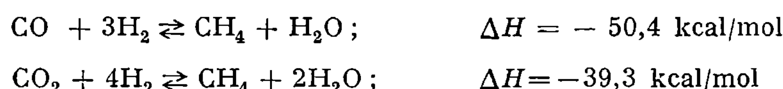


$$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4$$

la circa 800°C, ea este deplasată spre descompunerea metanului. Între 300 şi 800°C sînt prezenţi atît metanul cît şi hidrogenul.

Metoda de sinteză din elemente se foloseşte şi la obţinerea altor hidrocarburi. În industrie, procedeul se aplică la prepararea benzinelor de sinteză prin hidrogenarea cărbunilor de pămînt (*procedeul Fr. Bergius*).

3. *Sinteza din oxizi de carbon* este de asemenea aplicată în industrie. Oxidul şi bioxidul de carbon pot fi reduşi la metan, de către hidrogen, la 250—300°C, în prezenţa unui catalizator de nichel sau cobalt (*P. Sabatier* şi *J. B. Senderens*, 1902):

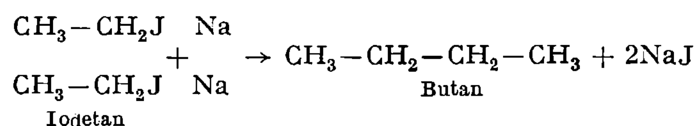


$$CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O; \quad \Delta H = -50,4 \text{ kcal/mol}$$

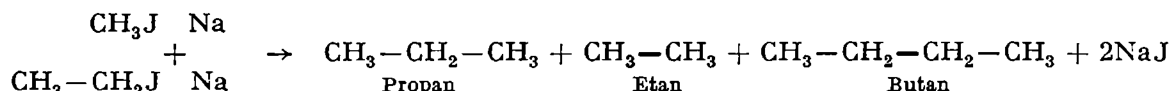
$$CO_2 + 4H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2H_2O; \quad \Delta H = -39,3 \text{ kcal/mol}$$

Şi această reacţie stă la baza unui alt procedeu de obţinere a benzinei sintetice, materiile prime fiind oxidul de carbon şi hidrogenul din gazul de sinteză (*procedeul F. Fischer şi H. Tropsch*).

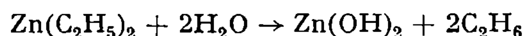
4. *Acţiunea sodiului asupra derivaţilor halogenaţi ai hidrocarburilor* este cunoscută ca *sinteza lui Würtz* (1855). Ea constă în acţiunea sodiului metalic asupra unui derivat iodurat sau, uneori, bromurat. De exemplu, dacă se încălzeşte iodetan (iodură de etil), C_5H_5J, cu sodiu metalic se obţine butan (şi iodură de sodiu):



În modul acesta se obţin alcani cu structură simetrică (molecule formate din jumătăţi identice). Dacă se foloseşte un amestec de derivaţi halogenaţi a două hidrocarburi diferite se obţine o hidrocarbură asimetrică, dar amestecată cu două hidrocarburi simetrice. De exemplu, prin tratarea cu sodiu a unui amestec de iodmetan (iodură de metil), CH_3J, şi iodetan, C_2H_5J, rezultă propan, C_3H_8, în amestec cu etan, C_2H_6, şi butan, C_4H_{10} (şi iodură de sodiu):

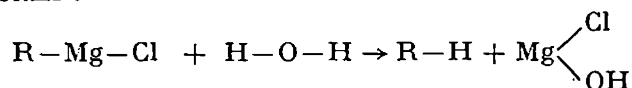


5. *Acţiunea apei asupra alchililor de metale* este o metodă cunoscută pentru obţinerea alcanilor. De exemplu, prin acţiunea apei asupra dietilzincului, $Zn(C_2H_5)_2$, rezultă etan:



$$Zn(C_2H_5)_2 + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + 2C_2H_6$$

Tot aşa, halogenurile de alchil-magneziu (v. *Compuşi Grignard*) sînt hidrolizate la alcani:



$$R-Mg-Cl + H-O-H \rightarrow R-H + Mg\begin{matrix}Cl \\ OH\end{matrix}$$

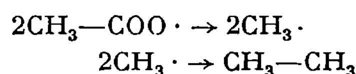
(R reprezintă un radical alchil.)

6. *Electroliza soluţiilor apoase de săruri alcaline ale acizilor carboxilici* este metoda de obţinere a alcanilor cunoscută ca *sinteză Kolbe*. La anod se separă alcanul şi bioxid de carbon. De exemplu, din soluţie de acetat de sodiu, $CH_3-COONa$, supusă electrolizei, la anod rezultă etan după următorul mecanism prin radicali:



$$2CH_3-COONa \rightarrow 2CH_3-COO^- + 2Na^+$$

Ionul acetat pierde sarcina electrică şi trece în radicalul acetat, $CH_3-COO\cdot$ care se descompune; radicalii metil, $CH_3\cdot$, rezultaţi se combină apoi cu formare de etan:



$$2CH_3-COO\cdot \rightarrow 2CH_3\cdot$$
$$2CH_3\cdot \rightarrow CH_3-CH_3$$

(La catod se formează NaOH şi se degajă hidrogen.)

Proprietăţi fizice. Alcanii la temperatura obişnuită sînt substanţe gazoase, lichide sau solide, după numărul de atomi de carbon conţinuţi în moleculă. Astfel, primii patru termeni ai seriei sînt gaze, hidrocarburile cu 5 pînă la 15 atomi de carbon sînt lichide, iar cele care conţin un număr mai mare de atomi de carbon sînt solide.

Tabela 7

Constantele fizice ale unor *n*-alcani

Hidrocarbura	Formula	p.t. °C	p.f. °C	d_4^{20}
Metan	CH_4	−182,5	−161,6	0,424
Etan	C_2H_6	−183,2	− 88,6	0,546
Propan	C_3H_8	−187,6	− 42,2	0,585
Butan	C_4H_{10}	−138,3	− 0,5	0,579
Pentan	C_5H_{12}	−129,7	+ 36,1	0,626
Hexan	C_6H_{14}	− 95,3	68,8	0,659
Heptan	C_7H_{16}	− 90,6	98,4	0,684
Octan	C_8H_{18}	− 56,8	125,7	0,703
Nonan	C_9H_{20}	− 53,6	149,5	0,718
Decan	$C_{10}H_{22}$	− 30,3	173,0	0,730
Dodecan	$C_{12}H_{26}$	− 9,6	214,5	0,749
Tetradecan	$C_{14}H_{30}$	+ 5,5	252,2	0,764
Hexadecan (cetan)	$C_{16}H_{34}$	+ 18,1	287	0,775
Eicosan	$C_{20}H_{42}$	+ 36,5	344	0,778
Tricontan	$C_{30}H_{62}$	65,9	304 15 mmHg	0,780
Hectan	$C_{100}H_{202}$	115,4	—	—

Punctele de fierbere ale alcanilor cresc cu creşterea numărului de atomi de carbon din moleculă (tabela 7). Alcanii normali au puncte de fierbere mai ridicate decît izoalcanii.

Cu excepţia primilor trei alcani, punctele de topire ale alcanilor normali cresc cu cît numărul atomilor de carbon din moleculă este mai mare. La izomerii cu catena ramificată, punctele de topire sînt cu atît mai înalte cu cît catena este mai ramificată.

Densitatea alcanilor creşte cu numărul atomilor de carbon din moleculă, rămînînd însă mai mică decît 1.

Alcanii sînt insolubili în apă, dar se dizolvă în alcool, eter, şi alţi dizolvanţi organici, solubilitate care este accentuată la termenii inferiori.

Proprietăţi chimice. Deşi în trecut alcanii au fost consideraţi inerţi din punct de vedere chimic, — de unde şi denumirea lor de parafine (de la *parum affinis* = afinitate redusă) —, ei manifestă totuşi o reactivitate, deşi mai redusă decît la alte clase de hidrocarburi.

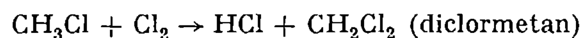
În moleculele alcanilor există două tipuri de legături simple : legături C—H şi C—C. Ca urmare, se pot produce două categorii de reacţii : reacţii în care hidrogenul este înlocuit cu un atom de alt element sau cu o grupă de atomi, adică *reacţii de substituţie*, şi reacţii în care se produce o scindare a legăturii C—C, cu formare de molecule mai mici, adică *reacţii de cracare* (în lb. engleză „*cracking*" = rupere).

Reactivitatea legăturii C—H este mai mare în cazul atomilor de carbon terţiari.

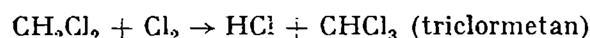
1. *Halogenarea alcanilor* este o reacţie de substituţie care se desfăşoară cu uşurinţă în cazul termenilor inferiori ai seriei omologe şi mai lent în cazul celor superiori. La aceste reacţii, hidrogenul poate fi înlocuit treptat prin halogeni (fluor, clor, brom). De exemplu, prin clorurarea metanului rezultă un amestec de derivaţi cloruraţi (pe lîngă acid clorhidric) :



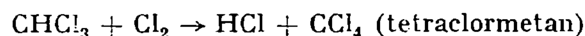
$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow HCl + CH_3Cl \text{ (clormetan)}$$



$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow HCl + CH_2Cl_2 \text{ (diclormetan)}$$



$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow HCl + CHCl_3 \text{ (triclormetan)}$$

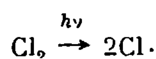


$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow HCl + CCl_4 \text{ (tetraclormetan)}$$

Halogenarea este accelerată prin acţiunea luminii (*activare fotochimică*).

Mecanismul halogenării fotochimice a alcanilor este cel al reacţiilor înlănţuite prin intermediul atomilor şi radicalilor liberi.

În reacţia de iniţiere, sub acţiunea luminii are loc scindarea moleculei de clor în atomi liberi de clor :



$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot$$

În reacțiile de propagare, aceștia se combină cu cîte o moleculă de metan formînd (pe lîngă acid clorhidric) radicali liberi metil:



$$Cl\cdot + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3\cdot \quad (I)$$

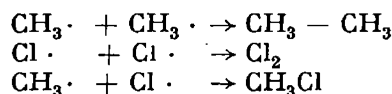
care reacționează apoi cu molecule de clor, formînd (pe lîngă clormetan) alți atomi liberi de clor:



$$CH_3\cdot + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl\cdot \quad (II)$$

care la rîndul lor, participă la prima etapă, (I), a reacției de propagare.

Întreruperea lanțului de reacție se produce în urma ciocnirilor între atomii și radicalii liberi, de tipul:



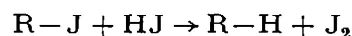
$$CH_3\cdot + CH_3\cdot \rightarrow CH_3-CH_3$$
$$Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2$$
$$CH_3\cdot + Cl\cdot \rightarrow CH_3Cl$$

Viteza totală a unei reacții înlănțuite este foarte mare, datorită reactivității atomilor și radicalilor liberi participanți la propagarea lanțului de reacție. Ea depinde de viteza de formare a atomilor liberi de clor în reacția de inițiere (deci de intensitatea luminii), cum și de viteza de înlăturare a atomilor și radicalilor liberi din mediul de reacție prin reacțiile de întrerupere a lanțului.

Halogenarea poate fi activată și catalitic.

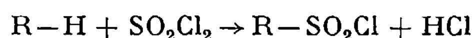
Importanță tehnică au clorurarea și bromurarea alcanilor.

Iodurarea alcanilor nu este posibilă, deoarece acidul iodhidric format reduce iodura de alchil:

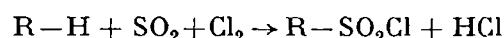


$$R-J + HJ \rightarrow R-H + J_2$$

2. *Sulfoclorurarea alcanilor* conduce la produse în care atomi de hidrogen din alcani sînt substituiți prin grupe *clorsulfonil*, $-SO_2Cl$. Reacția are loc fie direct cu clorură de sulfuril, SO_2Cl_2, fie cu un amestec de bioxid de sulf și clor:



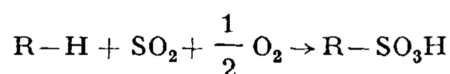
$$R-H + SO_2Cl_2 \rightarrow R-SO_2Cl + HCl$$



$$R-H + SO_2 + Cl_2 \rightarrow R-SO_2Cl + HCl$$

Sulfoclorurile sînt produse intermediare importante la obținerea deter genților.

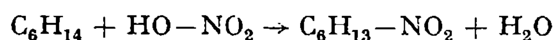
3. *Sulfooxidarea alcanilor* (acțiunea bioxidului de sulf și a oxigenului) conduce la acizi alchil-sulfonici, $R-SO_3H$:



$$R-H + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow R-SO_3H$$

care sînt de asemenea importante produse în industria detergenților.

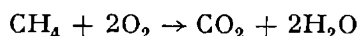
4. *Nitrarea alcanilor*, adică substituția hidrogenului din alcani cu grupe nitro, $-NO_2$, este o reacție mai lentă. Ea se realizează în fază de vapori, la temperaturi mai ridicate, sau sub presiune, folosind acid azotic sau bioxid de azot. De exemplu:



$$C_6H_{14} + HO-NO_2 \rightarrow C_6H_{13}-NO_2 + H_2O$$

5. *Oxidarea* alcanilor este diferită după condițiile în care are loc reacția.

La temperatură înaltă și în prezența unui exces de oxigen, alcanii se aprind și ard cu flacără, cu atît mai luminoasă, cu cît conțin mai mult carbon în moleculă. Produsele arderii sînt bioxidul de carbon și apa. De exemplu, în cazul metanului :



$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

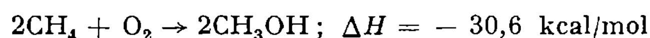
Această reacție de oxidare a alcanilor, care este exotermă, stă la baza folosirii lor drept combustibil. Arderea incompletă a alcanilor duce la separarea de carbon (negru de fum).

Prin oxidarea alcanilor la temperaturi mai scăzute rezultă diferite produse. De exemplu, sub acțiunea aerului, la temperatura de 400—600°C, la presiune normală, din metan se obțin formaldehidă și apă :



$$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O; \ \Delta H = -68{,}3 \text{ kcal/mol}$$

La presiuni ridicate (peste 50 at) se obține și alcool metilic ca produs principal :



$$2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CH_3OH; \ \Delta H = -30{,}6 \text{ kcal/mol}$$

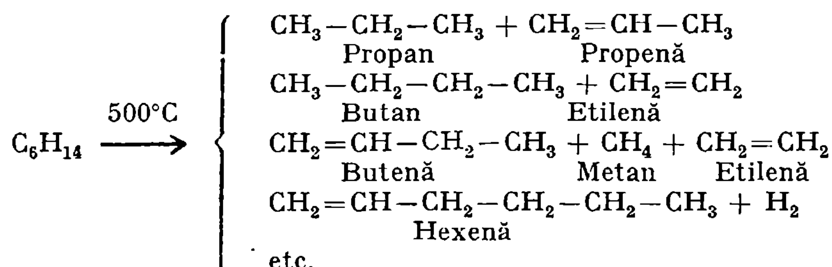
Importanță tehnică are oxidarea parțială cu aer a alcanilor superiori, cînd se formează acizi carboxilici. Oxidarea parafinei se realizează la temperaturi de 100—130°C și, uneori, la presiuni mici.

Agenții oxidanți, cum este permanganatul de potasiu, nu au acțiune asupra hidrocarburilor aciclice saturate, îndeosebi asupra celor cu număr mic de atomi de carbon în moleculă.

6. *Descompunerea termică* a alcanilor este o reacție foarte importantă. Hidrocarburile saturate sînt substanțe destul de stabile la temperatura obișnuită ; la temperaturi înalte suferă însă descompuneri, și anume cu cît catena hidrocarburii este mai scurtă, cu atît temperatura de descompunere este mai mare. De exemplu, metanul CH_4, se descompune complet la circa 1 000°C, pe cînd ceilalți alcani se descompun la 400—600°C. Se admite că legăturile C—C și C—H se pot rupe în același timp. Ruperea legăturii C—H (*dehidrogenare*) poate duce fie la o formare de hidrocarburi nesaturate, fie la închiderea catenei într-un ciclu. Ruperea legăturii C—C (*cracare*) poate duce la formarea unor resturi nestabile, ce se pot reuni în diferite moduri, formînd hidrocarburi saturate și nesaturate.

În general, reacțiile care au loc sub influența căldurii sînt foarte complexe ; se obțin amestecuri de hidrocarburi, din care unele sînt mai volatile decît hidrocarbura de la care s-a pornit.

De exemplu, din hexan, C_6H_{14}, pot rezulta:

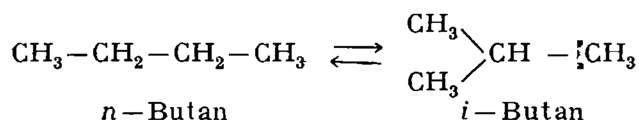


Se obişnuieşte să se numească *cracare* procesul care are loc pînă la 650°C, iar *piroliză*, procesul care se produce peste această temperatură.

Procesul termic este influenţat şi de alţi factori : durata, presiunea etc. Cracarea poate fi efectuată şi în prezenţa unor catalizatori : metale fin divizate (Ni, Fe, Pt), sau oxizi (Al_2O_3, SiO_2 etc.).

Reacţiile de descompunere au o mare importanţă industrială, de exemplu pentru obţinerea de carburanţi, de hidrocarburi nesaturate necesare unor sinteze industriale etc.; unele benzine uşoare se pot obţine prin cracarea uleiurilor grele.

7. *Izomerizarea alcanilor* este o reacţie reversibilă. Sub influenţa unui catalizator (clorura sau bromura de aluminiu), la temperaturi de 50—100°C, hidrocarburile saturate pot fi transformate parţial în izomeri de catene. De exemplu, în cazul butanului:



ALCANI MAI IMPORTANŢI

Metanul CH_4, cel mai simplu alcan, este foarte răspîndit în natură. Gazele naturale sînt amestecuri de diferite hidrocarburi saturate în care predomină de obicei metanul. Gazul natural din ţara noastră conţine 99% CH_4, de unde şi numele lui curent de *gaz metan*.

Cantităţi apreciabile de gaz metan se găsesc în minele de cărbuni.

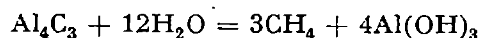
Metanul se produce şi acolo unde a avut loc o fermentare a celulozei în absenţa aerului, sub influenţa unor bacterii anaerobe; astfel, din fundul bălţilor, unde continuu putrezesc plante, se degajă deseori metan. Datorită acestui proces, metanului i se mai spune şi *gaz de baltă*.

Metanul este un component (20—30%) al gazului de iluminat rezultat prin distilarea uscată a huilei. Separarea lui din gazul de iluminat constituie un izvor pentru obţinerea metanului în ţările bogate în zăcăminte de cărbuni.

În ţara noastră, bogată în gaz metan, singura cale pentru obţinerea lui este extragerea din zăcăminte.

Ca şi ţiţeiul, gazul metan se extrage din zăcăminte prin sonde. De la locul de extracţie, el este trimis prin conducte pînă la centrele de consum.

În laborator, metanul se poate prepara prin mai multe metode. Este cunoscută reacţia dintre apă şi carbura de aluminiu (*metoda Moissan*) :



$$Al_4C_3 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

Ea se poate efectua cu ajutorul unui dispozitiv de preparat gaze la cald (fig. 42), în care se introduce o cantitate mică de carbură de aluminiu granulată, peste care se toarnă apă. Balonul se închide şi se încălzeşte uşor pentru a ajuta începutul reacţiei. Metanul rezultat se colectează sub apă.

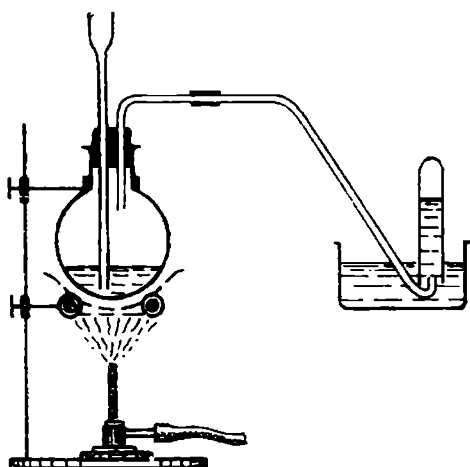
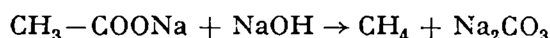


Fig. 42. Prepararea metanului din carbură de aluminiu.

Şi carbura de beriliu formează cu apa, în mod preponderent, metan.

O altă metodă de laborator este descompunerea acetatului de sodiu (sau de potasiu) prin încălzire cu calce sodată (*metoda Dumas*) :

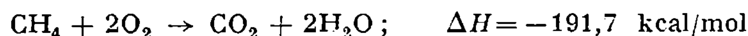


$$CH_3{-}COONa + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

Metanul este un gaz incolor, fără miros, mai uşor decît aerul. Este foarte puţin solubil în apă (sub 1%), dar solubil în alcool şi eter.

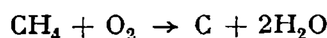
Metanul arde cu flacără puţin luminoasă, cu degajare de multă căldură (circa 8 600 kcal/m³). Un amestec de metan şi oxigen sau aer explodează în prezenţa unei scîntei. Aşa se explică exploziile care se produc uneori în minele de cărbuni, unde se găsesc cantităţi însemnate de metan. Pentru ca amestecul de metan şi aer, numit *gaz grizu*, să nu producă explozie în mine, lămpile aprinse sînt prevăzute cu pînze metalice, care înconjoară flacăra.

Produsele de ardere a metanului sînt bioxidul de carbon şi apa :



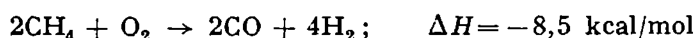
$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O; \quad \Delta H = -191{,}7 \text{ kcal/mol}$$

Prin ardere cu cantităţi reduse de aer, metanul este oxidat şi rezultă carbon şi vapori de apă :



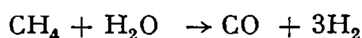
$$CH_4 + O_2 \rightarrow C + 2H_2O$$

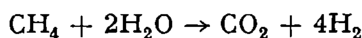
În condiţii şi mai puţin energice de oxidare rezultă un amestec de oxid de carbon şi hidrogen :



$$2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2; \quad \Delta H = -8{,}5 \text{ kcal/mol}$$

Prin trecerea metanului împreună cu vaporii de apă este un catalizator, la temperaturi ridicate, au loc următoarele reacţii de oxidare a metanului :


$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$


$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$$

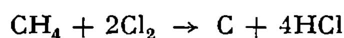
Amestecul de oxid de carbon şi hidrogen (*gaz de sinteză*) poate fi folosit mai departe pentru prepararea diferitelor produse.

Dintre reacţiile de halogenare a metanului, mai importantă este clorurarea. Un amestec de metan şi clor, în prezenţă de catalizator sau la lumină puternică, reacţionează cu formarea diferitelor produse de clorurare : monoclormetan, CH_3Cl, diclormetan, CH_2Cl_2, triclormetan, $CHCl_3$, tetraclormetan, CCl_4 (şi acid clorhidric).

Cea mai importantă metodă de clorurare a metanului este însă clorurarea termică. În acest caz, reacţiile de clorurare sînt iniţiate prin încălzirea reactanţilor la temperaturi de 400—500°C.

Procedeul de clorurare termică a metanului se aplică în două variante : după una din variante se obţine în majoritate tetraclorură de carbon şi cloroform, iar prin cealaltă variantă se obţine în majoritate clorură de metil şi clorură de metilen. (La aceste variante, fazele de fabricaţie sînt în principiu aceleaşi ; sînt deosebite însă condiţiile, în special raportul dintre reactanţi.)

Metanul arde în clor şi rezultă carbon şi acid clorhidric :


$$CH_4 + 2Cl_2 \rightarrow C + 4HCl$$

Descompunerea termică a metanului duce la formare de carbon şi hidrogen :


$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$$

În anumite condiţii de temperatură, durată de încălzire şi catalizatori, prin descompunerea metanului se pot obţine diferite produse. Astfel, prin încălzirea metanului într-un tub de cuarţ, la 1 000—1 200°C, timp de 1/3 secundă, se obţine un amestec ce conţine hidrocarburi aromatice ; la temperaturi de 1 200—3 000°C, procentul de hidrocarburi aromatice scade, creşte însă procentul de acetilenă. (Pentru obţinerea unui procent mare de acetilenă, descompunerea se face sub presiune redusă, într-un timp foarte scurt.)

Întrebuinţările metanului sînt multiple şi interesante.

Cercetările chimice din ultimii ani au arătat că metanul este una din cele mai valoroase materii prime pentru industria chimică.

Chimizarea metanului se poate realiza pe diferite căi (fig. 43).

Prin p i r o l i z ă la 1 000—1 200°C sau prin piroliză însoţită de oxidare parţială, din metan se obţine prin disociere negru de fum de calitate superioară, care poate fi folosit în industria cauciucului, a cernelurilor de

tipar, a lacurilor și vopselelor negre etc. La temperaturi peste 1 350°C în anumite condiții, prin piroliza metanului se obține acetilena.

Prin oxidarea parțială a metanului se obține prin conversie gazul de sinteză, din care se pot fabrica apoi produse importante ca : alcool metilic, alcooli superiori, benzine de sinteză etc. ; prin oxidarea catalitică a metanului la 600—750°C rezultă formaldehida. Hidrogenul separat din

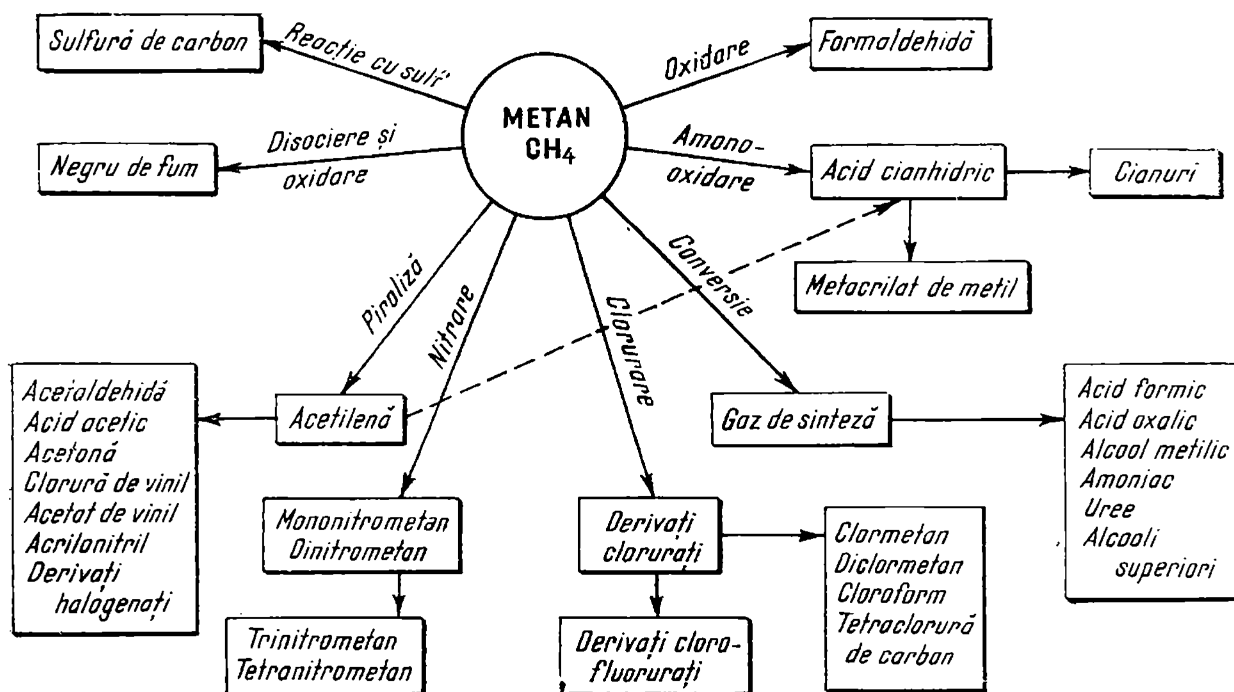


Fig. 43. Produse obținute prin chimizarea metanului.

gazul de sinteză poate folosi la fabricarea amoniacului, a unor îngrășăminte chimice etc.

Clorurarea metanului este un mijloc de obținere a unor dizolvanți (de exemplu tetraclorura de carbon, cloroform) și agenți frigorifici (clormetanul).

Prin nitrarea metanului se obține nitrometanul, folosit ca bun dizolvant și în unele sinteze organice. Prin amonooxidare, adică tratare cu amoniac și oxigen, respectiv aer, din metan se fabrică acid cianhidric, din care se pot obține apoi, pe lîngă cianurile alcaline, diferite produse intermediare pentru industria materialelor plastice, a fibrelor sintetice, a cauciucului sintetic etc.

Tot din metan se poate obține și sulfura de carbon (prin tratare cu sulf, la 600—700°C, în prezența de catalizator).

Țara noastră fiind bogată în zăcăminte de gaz metan de mare puritate, are asigurată dezvoltarea unei puternice industrii chimice bazate pe metan ca materie primă. De altfel, România a fost una din primele țări din Europa care a valorificat metanul pe această cale.

Astfel, trebuie menţionate Fabrica de negru de fum de la Copşa Mică, intrată în funcţiune în 1948, instalaţia pentru fabricarea amoniacului sintetic de la Tîrnăveni, intrată în funcţiune în 1935 (prima în Europa) şi cea similară de la Făgăraş, intrată în funcţiune în 1943; în 1941, pentru prima dată în lume se fabrică formaldehida prin oxidarea metanului la Copşa Mică.

În anii construcţiei socialismului, industria chimică bazată pe metan s-a dezvoltat în ritm rapid. Se desprind trei direcţii principale de dezvoltare a industriei chimizării metanului :

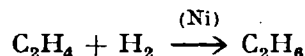
— Obţinerea de îngrăşăminte cu azot şi antidăunători (la Combinatele chimice de la Făgăraş, Victoria, Piatra Neamţ, Craiova, la Combinatul de îngrăşăminte azotoase Tîrgu Mureş, Combinatul de la Turnu Măgurele şi, în construcţie, marele Combinat de la Slobozia).

— Industria de sinteze de produse organice de bază (de exemplu, instalaţiile de acetilenă de la Uzinele chimice Rîşnov, Combinatul chimic Borzeşti, Uzina de fibre sintetice Săvineşti, Combinatul chimic Craiova); producerea de metanol-formaldehidă la Combinatul chimic Victoria, de acid cianhidric la Uzina de fibre sintetice Săvineşti etc.

— Mărirea capacităţii de negru de fum (la Uzina „Carbosin" — Copşa Mică).

O altă cale pentru valorificarea metanului o poate constitui utilizarea lui ca *agent energetic*. Gazul metan este un combustibil superior cărbunelui şi chiar produselor petroliere; la încălzitul cuptoarelor industriale el prezintă avantaje din punct de vedere tehnic şi economic : putere calorifică mai mare, cheltuieli de exploatare şi transport mult reduse, iar cele de depozitare inexistente.

Etanul, C_2H_6, se găseşte în mici cantităţi în gazele de sondă (care însoţesc ţiţeiul). Industrial se obţine prin *metoda Sabatier şi Senderens* (1899), hidrogenînd etilena, C_2H_4, cu catalizator de nichel fin divizat :



$$C_2H_4 + H_2 \xrightarrow{(Ni)} C_2H_6$$

După alt procedeu, etanul se poate obţine prin hidrogenarea acetilenei.

Etanul este un gaz incolor, fără miros, puţin solubil în apă ; se dizolvă mai bine în alcool. El arde cu flacără slab luminoasă. Cu clorul şi bromul formează produse de substituţie.

Propanul, C_3H_8, este un gaz care arde cu flacără mai luminoasă decît etanul. În cantităţi mari se găseşte în gazele de sondă, gazele naturale, cum şi în gazele de la cracarea ţiţeiului. Se lichefiază cu uşurinţă.

Propanul este materia primă pentru numeroase produse organice importante în industrie (produse de clorurare, de nitrare, de dehidrogenare etc.).

La combinatele chimice din ţara noastră se separă din gazele de cracare o fracţiune de propan şi propenă care foloseşte drept materie primă pentru industria materialelor plastice.

Butanul normal şi **izobutanul**, C_4H_{10}, se găsesc în petrolul brut (ţiţei). *Butanul normal* este un gaz uşor lichefiabil la temperatura obişnuită. Datorită acestei proprietăţi, cum şi puterii lui calorifice apreciabile, butanul se lichefiază în amestec cu propanul, comprimat în butelii, formă sub care este adus în consum (*Aragaz*).

La noi în ţară *n*-butanul este folosit împreună cu *n*-butenele pentru fabricarea butadienei necesară ca materie primă în industria cauciucului de sinteză.

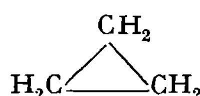
Dintre **octani**, importanță are *2, 2, 4-trimetilpentanul*, numit de obicei pe scurt *izooctan*. El se folosește ca adaos pentru ridicarea cifrei octanice a benzinelor (v. *„Petrolul“*).

HIDROCARBURI SATURATE CICLICE (CICLOALCANI)

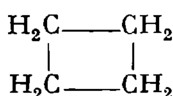
Hidrocarburile saturate ale căror catene sînt închise în ciclu se numesc *cicloalcani*, nume care tinde să înlocuiască termenul mai vechi de *cicloparafine*. Deoarece aceste hidrocarburi se găsesc în țiței, *V. V. Markovnikov*, care le-a identificat pentru prima dată în țițeiul de la Baku, le-a dat numele de *naftene* (în lb. rusă *„nefti“* = țiței). O denumire mai rar utilizată este aceea de *polimetilene*, deoarece aceste substanțe conțin în moleculă grupe metilenice, CH_2.

Structură. Cea mai simplă hidrocarbură saturată ciclică conține trei atomi de carbon, acesta fiind cel mai mic număr de atomi ce poate forma un ciclu.

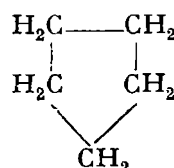
Se cunosc și cicloalcani cu cicluri mari (conținînd pînă la 35 atomi de carbon). Dintre cicloalcani, mai obișnuiți sînt însă *ciclopentanul* și, mai ales, *ciclohexanul* :



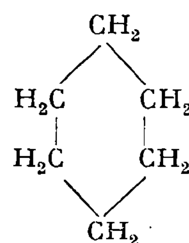
Ciclopropan



Ciclobutan

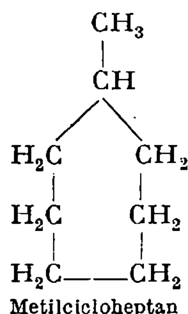


Ciclopentan

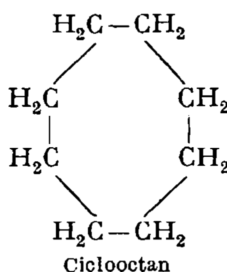


Ciclohexan

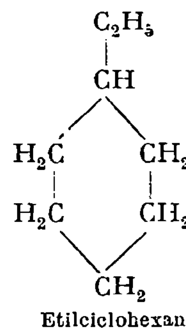
Unii cicloalcani conțin, pe lîngă atomii de carbon din ciclu, și atomi de carbon în ramificații laterale. De exemplu, metilcicloheptanul C_8H_{16}, conține un ciclu de șapte atomi de carbon și un radical $-CH_3$ în catenă laterală :



Metilcicloheptan



Ciclooctan

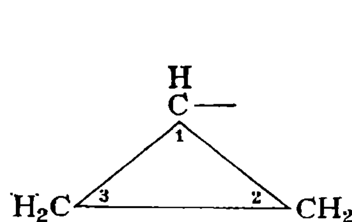


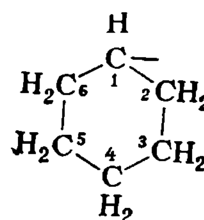
Etilciclohexan

El este izomer de formulă brută cu ciclooctanul, cum şi cu unele hidrocarburi ciclice care conţin catene laterale, de exemplu cu etilciclohexanul, $C_6H_{11}-C_2H_5$, şi cu cei trei dimetilciclohexani menţionaţi mai departe, $C_6H_{10}(CH_3)_2$.

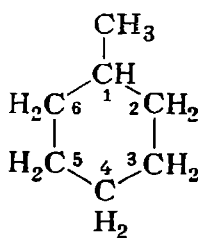
Nomenclatură. Numele cicloalcanilor se formează prin adăugarea prefixului *ciclo* la numele alcanului cu acelaşi număr de atomi de carbon în moleculă. De exemplu : *ciclo*propan, *ciclo*butan, *ciclo*pentan, *ciclo*hexan.

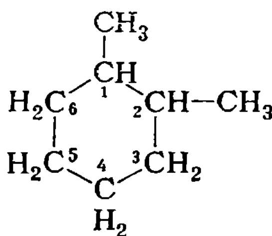
Radicalii monovalenţi derivaţi din cicloalcani (fără catenă laterală) se numesc „*cicloalchili*". Numele lor se formează prin înlocuirea terminaţiei „*an*" a hidrocarburii cu terminaţia „*il*" (atomul de carbon cu valenţa liberă fiind numerotat cu 1). De exemplu :

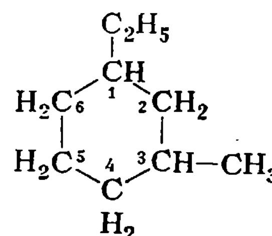

Ciclopropil


Ciclohexil

Cicloalcanii cu catenă laterală au numele format din numele catenei laterale notat ca prefix la numele cicloalcanului de care este legat. Prezenţa mai multor catene laterale se indică prin poziţia şi numele radicalului legat. De exemplu :


Metilciclohexan


1,2-Dimetilciclohexan

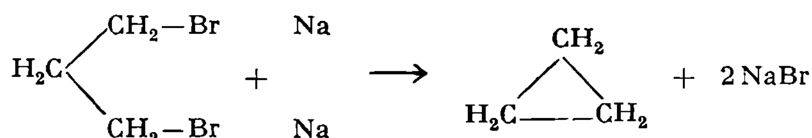

1-Etil-3-metilciclohexan

Formulă generală. Cicloalcanii pot fi consideraţi ca rezultînd, formal, din alcani cu acelaşi număr de atomi de carbon prin închiderea catenei printr-un ciclu. Cicloalcanii, conţinînd deci doi atomi de hidrogen mai puţin decît alcanii corespunzători, au formula generală C_nH_{2n}.

Răspîndire în natură. Cicloalcanii se găsesc în ţiţeiuri, îndeosebi în cele din Caucaz, din vestul Ucrainei (Galiţia) etc. Şi ţiţeiul românesc conţine cicloalcani (ei au fost identificaţi, în 1890, de *P. Poni*). În unele uleiuri vegetale se găsesc de asemenea cicloalcani sub formă de derivaţi oxigenaţi.

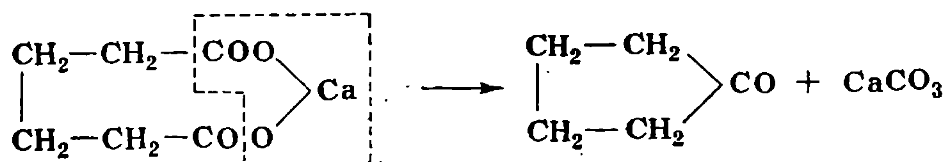
Metode de preparare. Sinteza cicloalcanilor se bazează pe închiderea catenelor liniare ale unor derivaţi de hidrocarburi (*ciclizare*).

1. *Reacția derivaților dihalogenați ai alcanilor cu sodiu metalic* este o variantă a sintezei Würtz. Tratîndu-se cu sodiu (potasiu sau zinc) un dihalogeno-alcan, în care atomii de halogen sînt legați la atomii de carbon marginali, se închide un ciclu prin eliminarea atomilor de halogen. Astfel, din 1,3-dibrompropan rezultă ciclopropan:

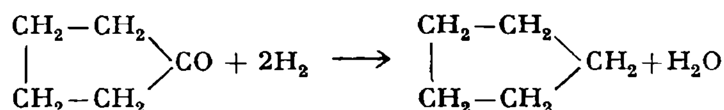


Metoda se aplică pentru prepararea cicloalcanilor cu număr redus de atomi de carbon (pînă la cel mult șapte atomi de carbon), dar randamentele sînt foarte mici, îndeosebi pentru primii doi cicloalcani.

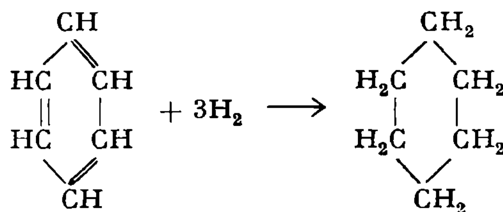
2. *Ciclizarea acizilor dicarboxilici* este o metodă care se poate aplica la obținerea de cicluri cu mai mult de cinci atomi de carbon în moleculă. Prin calcinarea sărurilor de calciu ale acestor acizi se elimină o moleculă de carbonat de calciu și se produce o ciclizare, cu formarea unei cetone ciclice (*W. Wislicenius*, 1883); prin reducerea acestei cetone se obține hidrocarbura ciclică saturată respectivă. De exemplu, din sarea de calciu a acidului adipic (un acid carboxilic cu șase atomi de carbon) se obține ciclopentanona:



care, prin reducere, trece în ciclopentan:



3. *Hidrogenarea catalitică a benzenului și a derivaților săi* este o metodă practică de obținere a ciclohexanului și derivaților săi:



Proprietăți fizice. Cicloalcanii sînt substanțe incolore. La temperatură obișnuită, ciclopropanul și ciclobutanul sînt gaze, următoarele hidrocarburi cicloalcanice sînt lichide, iar cele superioare sînt solide. Ca și în cazul alca-

nilor, temperaturile de topire și de fierbere cresc cu numărul atomilor de carbon din ciclu, dar sînt mai ridicate decît cele ale alcanilor respectivi (tabela 8).

Tabela 8

Constantele fizice ale unor cicloalcani

Hidrocarbura	Formula	p.t. °C	p.f. °C	d_4^{20}
Ciclopropan	C_3H_6	−126,9	− 33,3	—
Ciclobutan	C_4H_8	− 90,7	+ 12,9	0,703
Ciclopentan	C_5H_{10}	− 93,8	49,3	0,751
Ciclohexan	C_6H_{12}	+ 6,5	80,7	0,779
Cicloheptan	C_7H_{14}	− 12	117	0,810
Ciclooctan	C_8H_{16}	+ 14,2	146	0,839

Hidrocarburile saturate ciclice sînt mai ușoare decît apa; densitățile lor sînt însă mai mari decît ale alcanilor respectivi.

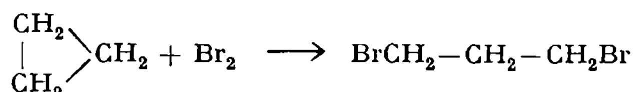
Proprietăți chimice. Cicloalcanii, similar alcanilor, au caracter saturat; deci dau reacții de substituție. Excepție fac cicloalcanii cu trei și patru atomi de carbon în moleculă, care sînt foarte reactivi și, ca și hidrocarburile nesaturate, dau cu ușurință reacții de adiție.

Prin *hidrogenare*, ciclopropanul și ciclobutanul pot fi transformați în propan, respectiv butan, dacă sînt trecuți în amestec cu hidrogen, peste pulbere de nichel, la cald (*Willstätter*):



La ciclopropan, reacția începe la 80°C, desfășurîndu-se rapid la 120°C; la ciclobutan, desfacerea ciclului prin hidrogenare se realizează la temperatură mai ridicată, 180°C. Ciclopentanul, ciclohexanul și ciclooctanul au ciclurile polimetilenice mult mai stabile. Astfel, hidrogenarea ciclopentanului se realizează de abia la 300—310°C (*Zelinski*).

Bromul, în prezența luminii solare, reacționează cu ciclopropanul formînd 1,3-dibrompropan:



În mod similar reacționează și *acidul iodhidric*, la cald, formînd un derivat monohalogenat:



Ciclobutanul nu dă reacție de adiție cu halogeni sau acizi halogenați. Reactivitatea deosebită a hidrocarburilor se datorește structurii lor.

Teoria tensiunii în cicluri. Comportarea diferită a cicloalcanilor este explicată de *A. v. Bayer* (1885) ca urmare a așezării în spațiu a atomilor din moleculă. După cum au preconizat *Le Bel* și *van't Hoff* (1874), valențele atomului de carbon nu se găsesc în același plan, ci sînt orientate în

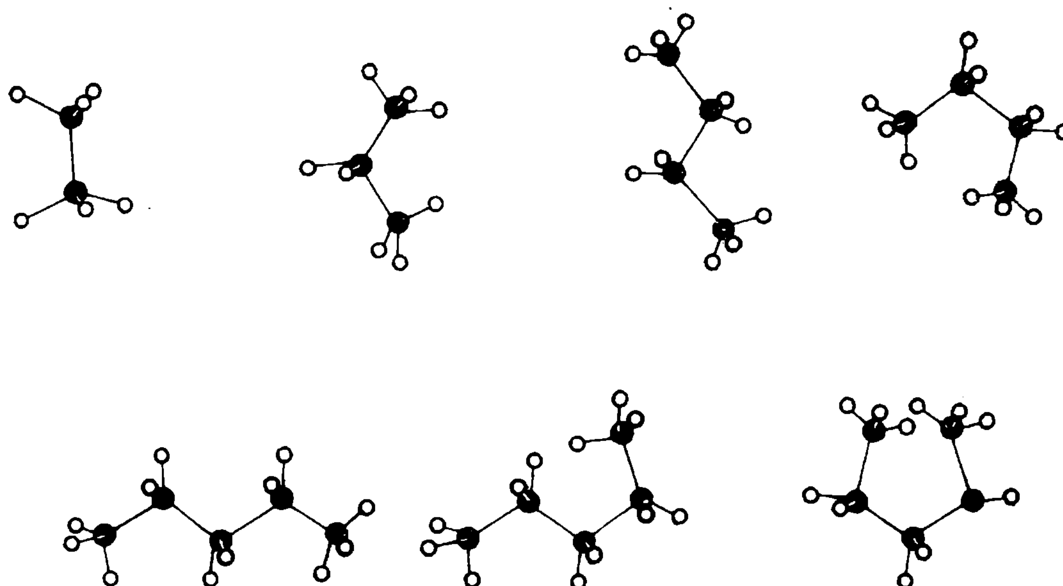


Fig. 44. Diferite moduri de așezare a atomilor de carbon în catenă.

spațiu înspre cele patru vîrfuri ale unui tetraedru regulat, în al cărui centru se găsește atomul de carbon (fig. 5). În modul acesta, cîte două valențe ale atomului de carbon formează între ele un unghi de 109°28′. De aceea, cînd mai mulți atomi de carbon se unesc între ei, această unire nu se face în linie perfect dreaptă, ci pot rezulta diferite forme spațiale, cu condiția ca unghiurile de valență ale atomilor de carbon să-și păstreze valoarea de 109° (fig. 44).

Pentru a se închide un ciclu este însă necesară o deformare a catenei, respectiv a unghiurilor dintre atomii de carbon. Ca urmare, în catenă rezultă tensiuni, care tind să deschidă din nou ciclul; aceste tensiuni sînt cu atît mai mari, cu cît deformarea a fost mai mare.

Deformarea poate fi evaluată calculînd diferența dintre unghiul normal al valențelor atomului de carbon (109°28′) și al poligonului regulat al ciclului de atomi de carbon. De exemplu, ca să se formeze ciclopropan, la care unghiul între două valențe este de 60°, fiecare valență deviază de la direcția normală cu un unghi de:

$$\frac{109°28' - 60°}{2} = 24°44'$$

La ciclobutan, la care direcțiile valențelor formează între ele unghiuri de 90°, unghiul de deviere a fiecărei valențe de la direcția normală este de :

$$\frac{109°28' - 90°}{2} = 9°44'$$

În mod asemănător, în cazul ciclopentanului, unghiul de deviere a fiecărei valențe este de :

$$\frac{109°28' - 108°}{2} = 0°44'$$

În cazul ciclohexanului, unghiul de deviere ar fi :

$$\frac{109°28' - 120°}{2} = -5°16'$$

la cicloheptan — 9°33', la ciclooctan — 12°46' etc.

Conform acestei teorii, cunoscută ca *teoria tensiunii a lui Bayer*, tensiunea necesară pentru închiderea ciclului este cea mai mică în cazul ciclopentanului. Așa se explică stabilitatea pronunțată a hidrocarburii cu cinci atomi de carbon în ciclu. Ciclurile de trei și patru atomi de carbon, la care tensiunea necesară pentru închiderea ciclului este foarte mare, au o tendință pronunțată de a se desface, de unde rezultă caracterul lor nesaturat.

Această teorie nu poate explica însă comportarea ciclurilor mai mari de cinci atomi de carbon, la care unghiurile de deviere ale valențelor față de direcția normală ar trebui să indice existența unei tensiuni mari în ciclu („*tensiuni negative*"), deci a proprietăților de nesaturare a acestor hidrocarburi. Aceasta însă nu corespunde cu comportarea unor asemenea hidrocarburi. Hidrocarburile cu cicluri mai mari de cinci atomi de carbon se comportă ca și cînd ar fi fără tensiune în ciclu ; ele nu dau reacții de adiție. Prin urmare, teoria tensiunii explică comportarea ciclurilor numai de trei, patru și cinci atomi de carbon.

Comportarea ciclurilor avînd șase sau mai mulți atomi de carbon se explică prin faptul că, spre deosebire de ciclurile de trei, patru și cinci atomi de carbon, care sînt plane, ciclurile mai mari sînt deformate în spațiu, menținîndu-se astfel unghiurile de 109°28' între valențe. În modul acesta nu se formează tensiune în ciclu, dar atomii de carbon nu mai sînt coplanari.

Stabilitatea ciclurilor, respectiv conținutul în energie al acestora, se poate stabili experimental prin determinarea căldurii de ardere pe grupa CH_2. (v. „*Noțiuni de termochimie*"). La ciclurile cu 3, 4 și 5 atomi de carbon, conținutul de energie al grupelor CH_2 este mai mare decît conținutul de energie al grupei CH_2 din alcani (157,4 kcal). La ciclohexan, diferența este practic nulă (v. tabela 9). La cicloalcanii superiori, la care, după calcule, unghiurile de deviere ar trebui să aibă valori negative, căldurile de ardere raportate la o grupă CH_2 sînt practic constante și numai cu puțin mai mari

decît valoarea normală pentru o grupă CH_2 din alcani. Conținutul de energie mărit la aceste hidrocarburi se datorește unor *efecte de conformație*.

Încă din 1890, *H. Sachse* și *E. Mohr*, pe baza ipotezei că atomii de carbon tind să-și mențină structura lor tetraedrică la formarea unui ciclu, au indicat pentru ciclohexan două modele spațiale, lipsite de tensiuni: *forma scaun* și *forma baie*. La prima formă, cei șase atomi de carbon se găsesc, alternînd, în două plane, iar la a doua formă, doi atomi de carbon (primul și al patrulea) se găsesc de o parte a planului format de cei patru atomi de carbon (fig. 25). Nu s-a reușit, însă, izolarea acestor izomeri; practic, ciclohexanul se găsește numai sub formă *scaun*.

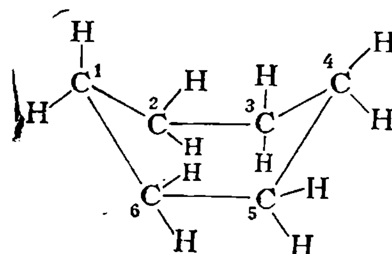
Indicații mai exacte asupra izomeriei ciclohexanului s-au obținut cu ajutorul analizei conformaționale (v. „*Conformația etanului*"). Forma *scaun* și forma *baie* ale ciclohexanului reprezintă două conformații; forma *scaun* este mai stabilă decît forma *baie*.

Tabela 9

Căldura de ardere și energia de tensiune pe grupă CH_2 din cicloalcani

Cicloalcanul	Căldura de ardere pe grupă CH_2 kcal	Energia de tensiune pe grupă CH_2 kcal
Ciclopropan	166,6	9,2
Ciclobutan	163,9	6,5
Ciclopentan	158,7	1,3
Ciclohexan	157,4	0
Cicloheptan	158,3	0,9
Ciclooctan	158,6	1,2
Ciclononan	158,7	1,3
Ciclodecan	158,6	1,2

Molecula ciclohexanului se găsește în forma *scaun*, deoarece aceasta este mai săracă în energie, deci mai stabilă decît forma *baie*. Cauza pentru care forma *baie* reprezintă un aranjament steric nefavorabil din punct de vedere energetic constă în faptul că, aplicînd metoda analizei conformaționale, la fiecare unitate structurală de tip etanic se descoperă două unități, din totalul de șase, la care atomii de hidrogen se găsesc în poziția eclipsată, de energie înaltă:



Acestea apar la unitățile C_2-C_3, C_5-C_6, celelalte patru conformații C_1-C_2, C_3-C_4, C_4-C_5, C_6-C_1 fiind intercalate, de energie joasă. Aceeași analiză pentru forma *scaun* arată că toate pozițiile sînt intercalate. Diferența dintre forma *baie* și forma *scaun* constă deci în două unități etanice eclipsate, fiecare cu o energie de circa 3 kcal/mol mai mare decît pozițiile intercalate; deci forma *baie* este mai bogată în energie decît forma *scaun* cu 2×36 kcal/mol. Bariera de energie este mai mică și se poate prevedea că la temperatura obișnuită, prin răsucirea ciclului, orice formă *baie* poate trece într-o formă *scaun*. La temperaturi joase, cînd energia cinetică scade considerabil, bariera de energie nu mai poate fi învinsă și, practic, moleculele ciclohexanului se găsesc „înghețate" sub formă de *scaun*.

Clasificarea cicloalcanilor. Datorită tendinţei diferite de formare, cît şi unor particularităţi structurale şi chimice ale diverselor cicluri, se obişnueşte să se clasifice cicloalcanii, după mărimea ciclurilor, în : 1) cicluri mici (C_3 şi C_4) ; 2) cicluri obişnuite (C_5, C_6 şi C_7) ; 3) cicluri medii (C_8 pînă la C_{12}) ; cicluri mari (C_{13} şi mai mare). Importanţă au hidrocarburile cu cicluri mici şi cicluri obişnuite.

Cicluri mici. Spre deosebire de alcani, la care atomul de carbon se găseşte într-o hibridizare sp^3 perfectă, unghiurile dintre valenţe fiind de 109°28′, la ciclopropan şi ciclobutan, hibridizarea sp^3 a atomului de carbon nu mai este perfectă. Se consideră că întrepătrunderea orbitalilor hibrizi sp^3 nu este completă, din care cauză la ciclopropan unghiul C—C—C este puţin micşorat (104°), iar unghiul H—C—H— este puţin mărit (120°). Întrepătrunderea incompletă a orbitalilor carbonului explică o slăbire a tăriei legăturilor între atomii de carbon în moleculă, respectiv nesaturarea ciclopropanului. La ciclobutan, deformarea unghiurilor se face în măsură mai redusă (2—3°) decît la ciclopropan, din care cauză hidrocarbura este mai stabilă şi mai puţin reactivă.

Cicluri obişnuite. Mult timp s-a considerat că molecula ciclopentanului are o structură plană, lipsită de tensiune, devierea unghiului de valenţe fiind, practic, nulă. Din căldurile de ardere reiese, însă, că molecula ciclopentanului are o energie de tensiune de 1,2 kcal pe grupă CH_2. Aceasta se datoreşte unor respingeri între legăturile C—H din moleculă datorită poziţiilor eclipsate în care se găsesc atomii de hidrogen. Din cauza acestor respingeri, unul din atomii de carbon iese puţin în afara planului format de ceilalţi patru atomi, molecula ciclopentanului devenind astfel slab tensionată.

Ciclohexanul, după cum s-a arătat, există ca două forme izomere (*baie* şi *scaun*), lipsite de tensiune în inelul moleculei.

CICLOALCANI MAI IMPORTANŢI

Ciclohexanul, C_6H_{12}, este cel mai important cicloalcan. El se găseşte în cantităţi înari în unele ţiţeiuri şi în unele esenţe vegetale. În natură se găsesc derivaţi nesaturaţi ai ciclohexanului, şi anume *terpenoidele.*

Pe cale de sinteză se obţine în special prin hidrogenarea catalitică a benzenului, folosind, de exemplu, catalizator de nichel, la 180—250°C.

După unul din procedeele industriale (fig. 45), amestecul de benzen şi hidrogen (împreună cu gazele de recirculare) este încălzit într-un schimbător de căldură pînă la temperatura de reacţie, după care este introdus în reactor. Prodnsul de reacţie, circulat şi răcit în schimbător, este apoi spălat sub presiune, excesul de hidrogen este introdus în amestecul iniţial, iar ciclohexanul produs este purificat într-o coloană de stripare.

Faptul că există multiple căi de transformare a hidrocarburilor aromatice şi derivaţilor lor în compuşii aliciclici corespunzători explică denumirea de „*combinații hidroaromatice*" ce se mai dă ciclohexanului şi derivaţilor săi.

Ciclohexanul este un lichid incolor, cu miros asemănător cloroformului. Este un dizolvant foarte des întrebuinţat.

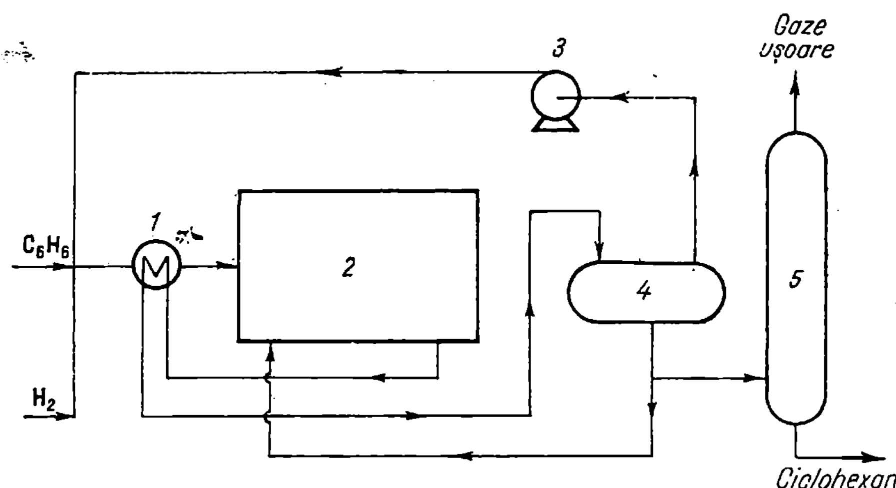
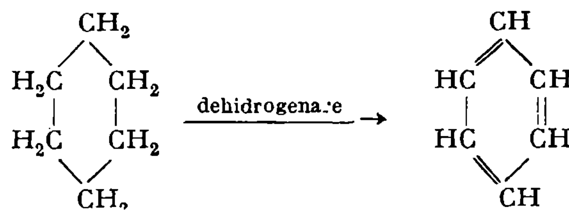


Fig. 45. Schema procesului de hidrogenare catalitică a benzenului la ciclohexan (*Houdry*) :

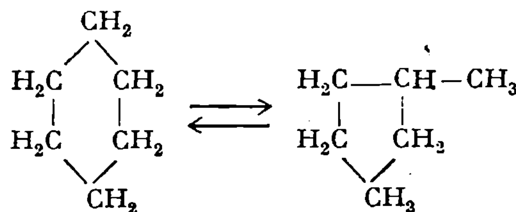
1 – schimbător de căldură; *2* – reactor; *3* – compresor pentru recircularea gazelor; *4* – separator gaz-lichid; *5* – coloană de distilare.

Bromul poate reacţiona uşor cu ciclohexanul la lumină prin substituţie.

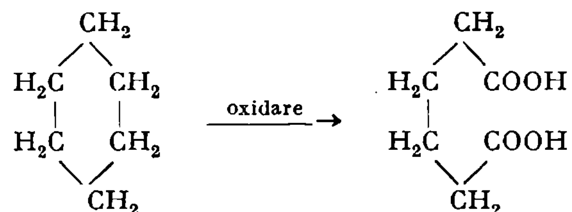
Prin dehidrogenarea catalitică a ciclohexanului la 300°C (în prezenţa paladiului) se formează benzen, C_6H_6 (*N. D. Zelinski*) :



Sub influenţa clorurii de aluminiu, $AlCl_3$, la 30–80°C, ciclohexanul trece parţial în metilciclopentan. Această reacţie de izomerizare decurge pînă la stabilirea unui echilibru :



Permanganatul de potasiu, la cald, oxidează ciclohexanul la acid adipic :

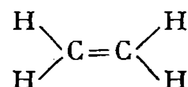


Ciclohexanul este materia primă pentru fabricarea unor materiale plastice (poliamide) folosite ca fire şi fibre sintetice.

HIDROCARBURI NESATURATE ACICLICE CU O DUBLĂ LEGĂTURĂ (ALCHENE)

Hidrocarburile aciclice care conţin în moleculă o dublă legătură între doi atomi de carbon se numesc *alchene*. Alături de această denumire mai este obişnuită şi denumirea de *olefine*, dată acestor hidrocarburi, datorită faptului că derivaţii lor cloruraţi sau bromuraţi sînt lichide uleioase. S-a mai folosit denumirea de *hidrocarburi etilenice*, dată acestei serii după primul ei termen, *etilena*.

Structură. Cea mai simplă alchenă este etilena, C_2H_4, care conţine doi atomi de carbon legaţi printr-o dublă legătură :



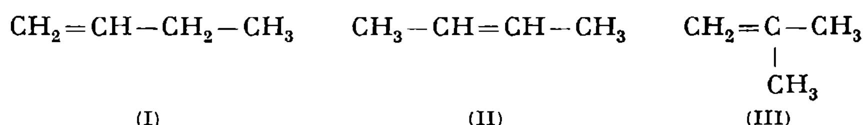
După cum s-a arătat dubla legătură este formată din o legătură σ şi o legătură π şi nu din două legături identice, după cum sînt reprezentate de formulele clasice.

Din cauza densităţii norului electronic format din cei doi electroni π deasupra şi dedesubtul planului legăturilor σ nu mai poate avea loc rotaţia liberă în jurul axei C—C, ceea ce explică existenţa izomerilor geometrici la compuşii cu dublă legătură.

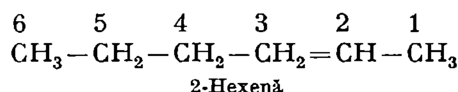
Pentru desfacerea legăturilor π este necesară o cantitate de energie mai mică decît pentru desfacerea legăturilor σ.

Alchenele superioare pot fi considerate rezultate din etilenă prin înlocuirea unui atom de hidrogen cu radicali alchili, ca şi în cazul formării hidrocarburilor saturate aciclice. Astfel, omologul superior al etilenei este propena, $CH_2{=}CH{-}CH_3$, care se deosebeşte de etilenă printr-o grupă CH_2.

Omologul propenei este butena, C_4H_8. După poziția pe care o ocupă dubla legătură în moleculă, la butenă se deosebesc trei izomeri de poziție :



Nomenclatură. Alchenele au numele format prin înlocuirea terminației *an* din numele alcanului cu același număr de atomi de carbon în moleculă cu terminația *enă*. De exemplu propan — propenă; butan — butenă. Catena se numerotează astfel, încît poziția dublei legături să fie indicată cu cel mai mic număr posibil. De exemplu :



Cei trei izomeri de poziție ai butenei se numesc deci : (I) : 1-butena; (II) : 2-butena [1]; (III) : 2-metilpropenă.

Uneori se mai folosește și indicarea poziției dublei legături după numele hidrocarburii. De exemplu : butena-1.

Este menținut numele nesistematic *etilenă* pentru $CH_2{=}CH_2$. (După nomenclatura mai veche, numele alchenelor avea terminația : *ilenă*. De exemplu prop*ilenă*, but*ilenă*.)

Radicalii monovalenți derivați de la alchene au numele terminat în *enil*, poziția dublei legături fiind indicată, dacă este necesar, printr-un număr. De exemplu : $CH_3{-}CH{=}CH{-}$ se numește 1-prop*enil*; $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}$ se numește 2-but*enil*. Ca excepții se folosesc denumirile :

vinil pentru etenil, $CH_2{=}CH{-}$
alil pentru 2-propenil, $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}$
izopropenil pentru 1-metilvinil, $CH_2{=}C(CH_3){-}$

Formulă generală. Din cauza dublei legături în moleculă, alchenele au doi atomi de hidrogen mai puțin decît hidrocarburile saturate respective. În consecință, notînd cu n numărul atomilor de carbon din molecula hidrocarburii nesaturate, formula generală a acestor hidrocarburi este C_nH_{2n}.

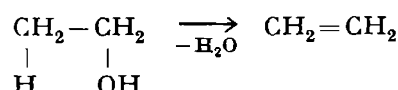
Se observă că seria omologă a alchenelor are aceeași formulă generală ca seria omologă a cicloalcanilor. Ele sînt deci izomere de formulă brută.

Metode de preparare. Alchenele sînt puțin răspîndite în natură. Se găsesc în cantități mici în anumite țițeiuri. Ele se formează însă în urma procesului de cracare a unui mare număr de substanțe organice, mai ales

[1]) La 2-butenă se mai deosebesc doi izomeri geometrici.

a țițeiului. Gazele rezultate prin cracarea țițeiului sînt materii prime importante pentru obținerea etilenei și a omologilor ei. (v. „Petrolul".) De multe ori însă, aceste hidrocarburi se obțin prin sinteze.

1. *Deshidratarea alcoolilor* este o metodă curentă pentru obținerea alchenelor. Se creează o dublă legătură fără să se schimbe însă scheletul de atomi de carbon. Astfel, prin deshidratarea etanolului se obține etilena :

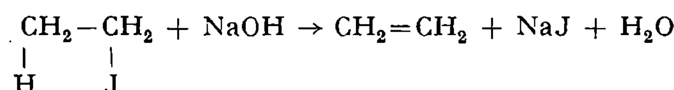


Deshidratarea alcoolilor se poate face prin două procedee deosebite :

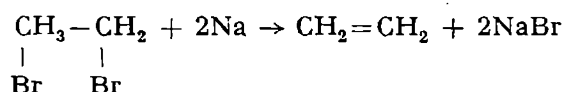
— în fază lichidă, încălzind alcoolul cu agenți deshidratanți, cum este acidul sulfuric concentrat sau anhidrida fosforică, la temperatura de 100—200°C ;

— în fază gazoasă, trecînd vapori de alcool peste un catalizator solid, de obicei Al_2O_3, la temperatura de 300—350°C.

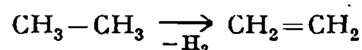
2. *Tratarea monohalogeno-alcanilor cu hidroxid de sodiu sau de potasiu* (în soluție alcoolică) duce la eliminarea unei molecule de acid halogenat din derivatul halogenat și formarea hidrocarburii nesaturate respective. Așa, de exemplu, se poate obține etilena din iodetan :



3. *Tratarea derivaților dihalogenați ai alcanilor cu sodiu sau cu alt metal* duce de asemenea la formarea unei duble legături. De exemplu, tratînd 1,2-dibrometan cu sodiu rezultă direct etilenă :



4. *Dehidrogenarea alcanilor în prezență de catalizatori*, de exemplu Cr_2O_3, la o temperatură de circa 600°C, produce, cu randamente bune, alchene :



Procedeul se aplică industrial.

Proprietăți fizice. La temperatura camerei, alchenele cu C_2—C_4 sînt gaze, următoarele, cu C_5—C_{18}, sînt lichide, iar cele cu mai mult de 18 atomi de carbon sînt solide.

Punctele de fierbere sînt cu cîteva grade mai scăzute decît cele ale alcanilor corespunzători.

Densitatea lor este mai mare decît a alcanilor respectivi, însă toate au o densitate mai mică decît 1 (tabela 10).

Tabela 10

Constantele fizice ale unor alchene

Numele hidrocarburii	Formula	p.t. °C	p.f. °C	d_4^{20}
Etilenă	$CH_2=CH_2$	−165,5	−103,9	0,570
Propenă	$CH_3-CH=CH_2$	−185,2	− 47,7	0,610
1-Butenă	$CH_3-CH_2-CH=CH_2$	sub −190	− 6,5	0,626
1-Pentenă	$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	−165,2	+ 30,1	0,643
1-Hexenă	$CH_3-(CH_2)_3-CH=CH_2$	—	63,5	0,673

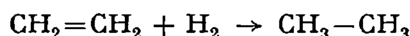
Alchenele sînt insolubile în apă, dar miscibile cu dizolvanţi organici.

Proprietăţi chimice. În comportarea lor, alchenele se deosebesc mult de alcanii corespunzători. Această comportare diferită este cauzată de existenţa dublei legături în moleculă. Caracteristica esenţială a dublei legături este faptul că ea se poate desface şi, prin valenţele rămase libere, poate lega alţi atomi sau radicali. Deci, hidrocarburile nesaturate pot da produse de adiţie.

În afară de reacţiile de adiţie, alchenele dau reacţii de polimerizare şi, uneori, chiar reacţii de substituţie.

I. *Reacţiile de adiţie* mai importante sînt următoarele:

1. *Hidrogenarea* alchenelor duce la formarea de alcani corespunzători; ea se efectuează în prezenţa unui catalizator. De exemplu, dacă se trece un amestec de hidrogen cu vapori ai hidrocarburii nesaturate peste un catalizator de nichel redus,[1] (*P. Sabatier* şi *I. Senderens*, 1899), negru de platină sau negru de paladiu, la temperaturi de 100—200°C, se obţine alcanul corespunzător. Astfel, prin hidrogenarea etilenei se obţine etan:

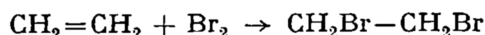


$$CH_2=CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3-CH_3$$

Reacţia se poate conduce şi în fază lichidă; însă, în acest caz, este necesară o presiune mult mai ridicată (chiar de 100—200 At).

Hidrogenarea alchenelor în prezenţă de catalizatori are foarte multe aplicaţii în industrie.

2. *Halogenarea* alchenelor duce la formarea de *dihalogeno-alcani*. Clorul şi bromul se adiţionează uşor la rece şi chiar la întuneric; iodul se fixează mai greu, şi anume sub influenţa radiaţiilor solare. Ca exemplu de adiţie a halogenilor la alchene se menţionează adiţia bromului la etilenă, cînd rezultă 1,2-dibrometan:



$$CH_2=CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br-CH_2Br$$

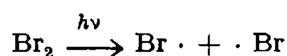
[1]) Catalizatorul de nichel se obţine prin reducerea oxidului de nichel cu hidrogen, la 300—400°C. Reducerea se face în tubul în care se face hidrogenarea catalitică a substanţelor. Mult mai activ decît nichelul redus este nichelul „Raney", care se obţine prin tratarea unui aliaj de nichel-aluminiu cu hidroxid de sodiu. Aluminiul reacţionează cu hidroxidul alcalin, iar nichelul rămîne într-o formă foarte activă.

(Reacția de adiție a bromului este folosită în chimia analitică pentru identificarea dublei legături.)

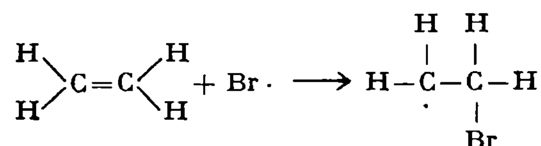
Adiția halogenilor la dubla legătură C=C a unei alchene se produce, după condițiile de reacție, fie după un mecanism radicalic, fie după un mecanism ionic. Aceste mecanisme vor fi exemplificate în cazul unor reacții de bromurare.

Bromurarea radicalică a dublei legături C=C din alchene se efectuează printr-o reacție înlănțuită.

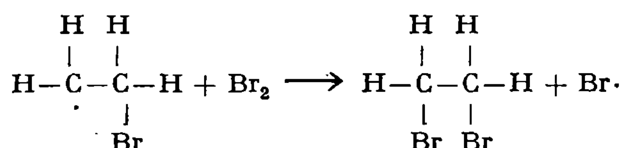
Sub influența luminii, molecula de brom se scindează în doi atomi liberi (reacție de inițiere):



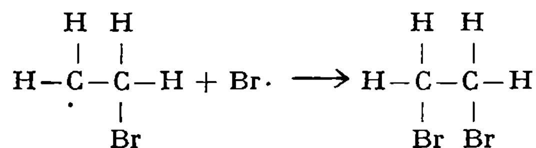
La ciocnirea unui atom de brom cu o moleculă de alchenă rezultă, prin decuplarea perechii de electroni π a dublei legături, un radical ce conține brom:



Prin ciocnirea ulterioară a acestui radical cu o moleculă de brom rezultă un produs de adiție dibromurat și un atom liber de brom:

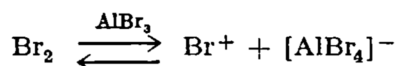


Atomul de brom liber astfel rezultat poate reacționa cu altă moleculă de etilenă inițiind un alt lanț de reacție. El se poate ciocni însă și cu un radical bromurat întrerupînd astfel lanțul de reacție:



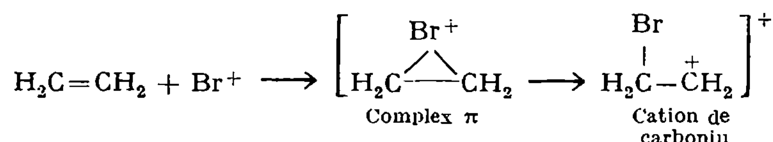
Bromurarea electrofilă a dublei legături C=C din alchene se produce în modul următor:

În primă etapă, sub influența unui catalizator, de exemplu $AlBr_3$, are loc formarea unei perechi de ioni:

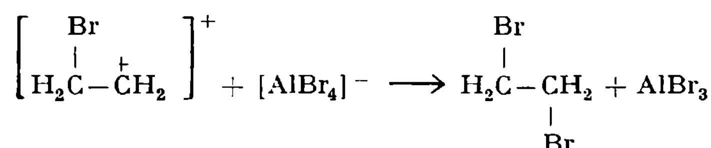


Cationul Br^+ rezultat formează cu perechea de electroni π de la dubla legătură C=C un așa numit *complex* π, care trece imediat într-o sare de carboniu. În sarea de caboniu, cationul Br^+ formează cu unul din atomii de carbon ai dublei legături, o legătură σ; prin aceasta, al doilea

atom de carbon devine pozitiv, adică un cation. Asemenea cationi de carbon se numesc *ioni de carboniu* :

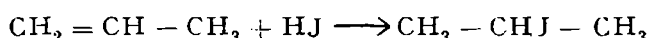


În a doua etapă de reacție, la atomul de carbon pozitiv al ionului de carboniu se adiționează anionul Br^- printr-o legătură covalentă formînd ca produs final, stabil, un compus de adiție dibromurat :

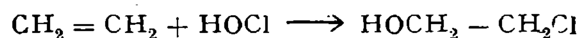


Formarea ionului de carboniu este etapa determinantă de viteză a reacției.

3. *Hidrohalogenarea*, adică adiția hidracizilor la alchene duce la formare de *monohalogeno-alcani*. Cel mai ușor se adiționează acidul iodhidric, cel mai greu, acidul clorhidric. Adiția acizilor halogenați se face conform *regulii lui Markovnikov*, adică atomul de halogen se leagă la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen, iar hidrogenul acidului se leagă la celălalt atom de carbon. De exemplu, prin adiția acidului iodhidric la propenă se obține 2-iod-propan :

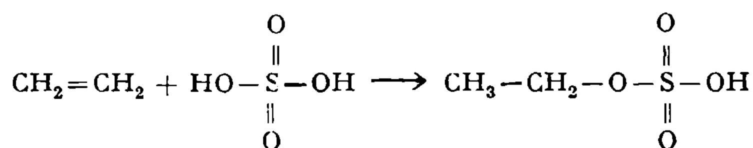


4. *Adiția acizilor hipohalogenoși la alchene* duce la formarea de *halohidrine* (compuși care sînt concomitent derivat halogenat și alcool). Astfel, dacă se tratează etilena cu soluție de clor în apă (apă de clor) se obține etilen*clorhidrina* :

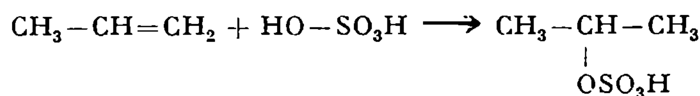


În același mod, cu bromul se formează *bromhidrine*.

5. *Acțiunea acidului sulfuric concentrat* asupra alchenelor duce la formarea de sulfați acizi de alchili. De exemplu, din reacția acidului sulfuric cu etilena se obține sulfatul acid de etil (acid etilsulfuric) :



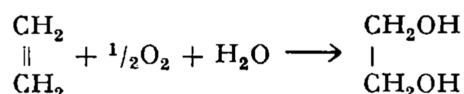
Adiția acidului sulfuric la alchene superioare se face conform regulii lui Markovnikov. De exemplu :



Această reacție se aplică la analiza gazelor pentru identificarea alchenelor dintr-un amestec de gaze.

6. *Oxidarea alchenelor* se produce mai ușor decît în cazul alcanilor. Ea se realizează diferit după natura oxidantului.

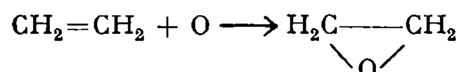
Permanganatul de potasiu în soluție diluată *neutră* sau *alcalină* reacționează la rece cu alchenele, care adiționează o moleculă de apă și un atom de oxigen la dubla legătură formînd un dialcool, adică un *diol*. În modul acesta, din etilenă se obține un glicol (*E. E. Wagner*):



(Reacția este folosită în chimia analitică pentru identificarea dublei legături.)

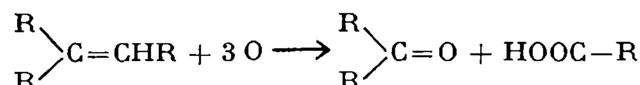
Dacă această reacție de oxidare are loc în mediu *acid* și cu permanganat de potasiu mai concentrat, adică în condiții mai energice de oxidare, se produce o rupere a moleculei la nivelul dublei legături, rezultînd cetone sau acizi, după structura alchenei.

Apa oxigenată sau peracizii (sau chiar oxigenul atmosferic, în prezență de oxid de argint drept catalizator) formează cu alchene *epoxizi*:

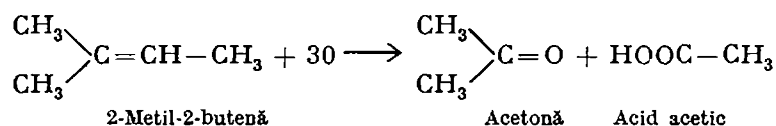


substanțe foarte reactive; ele tind să-și scindeze ciclul de trei atomi.

Acidul cromic (obținut fie prin tratarea unei soluții de CrO_3 cu acid acetic, fie prin tratarea unei soluții apoase de bicromat alcalin cu acid sulfuric) oxidează dubla legătură a alchenelor și rezultă o *cetonă* și un *acid carboxilic*:

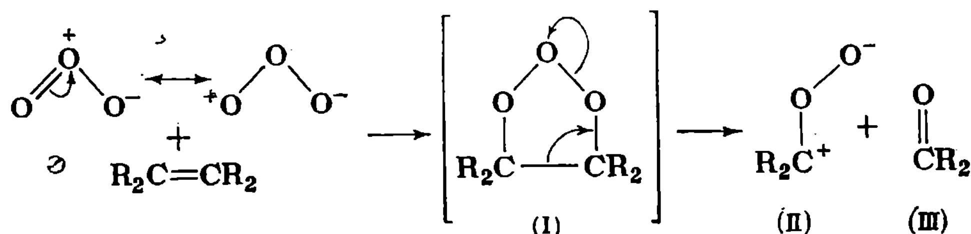


De exemplu, din 2-metil-2-butenă se obține pe această cale acetonă și acid acetic:

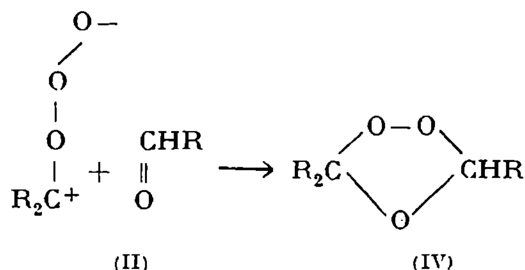


Ozonul, la temperatură joasă și în mediu inert (în soluție de cloroform, tetraclorură de carbon etc.) se adiționează la dubla legătură formînd, după caz, *ozonide* sau *peroxizi*.

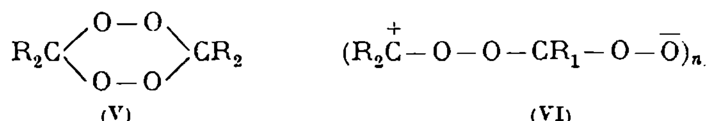
Mecanismul reacției alchenelor cu ozonul (*ozonolizei*) este presupus a fi o adiție electrofilă. Ozonul se adiționează la alchenă formînd un produs inițial de adiție (*molozonidă*) cu structură probabilă (I), care, fiind extrem de nestabil, se descompune :



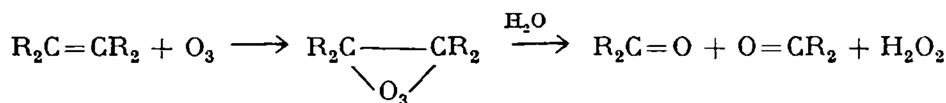
Cînd combinația carbonilică (III) este o aldehidă, ea reacționează cu compusul (II), — amfion —, și rezultă o *ozonidă* (IV), denumită *izo-ozonidă* :



Cînd combinația carbonilică (III) este o cetonă, amfionul reacționează cu el însuși formînd un *peroxid* dimer ciclic, cu structura (V) sau un polimer cu structura (VI) :

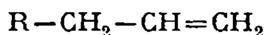


În prezența apei, o moleculă de ozonidă (I) se scindează și rezultă două molecule de combinații carbonilice (aldehidă și cetonă) sau numai unul din compuși (după natura alchenei) :

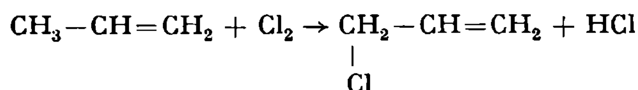


Ozonoliza urmată de scindare și izolarea și identificarea produselor rezultate permite determinarea poziției dublei legături în molecula unei alchene.

II. *Reacțiile de substituție* sînt date de alchene numai în cîteva cazuri, în condiții speciale de reacție. Ele se produc la un atom de hidrogen al alchenei care se găsește în așa-numita *poziție alilică*. Un atom de hidrogen se găsește în poziție alilică dacă este legat de un atom de carbon vecin unuia din atomii de carbon ai dublei legături :

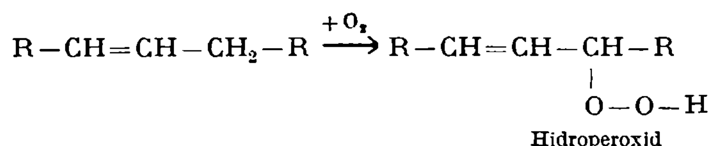


1. *Formarea clorurii de alil* este un exemplu de asemenea reacţii. Ea se produce la temperaturi peste 400°C :



(După cum s-a arătat, halogenarea alchenelor se face obişnuit prin reacţii de adiţie.)

2. *Autoxidarea* alchenelor se produce la temperatură obişnuită. Alchena reacţionează cu oxigenul din aer şi ca produs de reacţie rezultă un *hidroperoxid* :

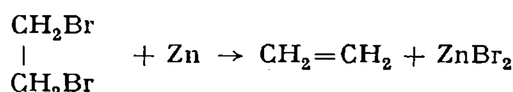


S-a observat că reacţia poate fi accelerată de lumină sau prin adăugarea unui peroxid, ceea ce a dus la concluzia că autoxidările sînt reacţii înlănţuite (*N. Semenov*, 1927). Peroxidul, prin descompunere termică, dă naştere la radicali liberi (v. „*Radicali liberi*"), care iniţiază apoi lanţul de reacţie; el este deci un *promotor*. Rol de promotor poate avea şi hidroperoxidul format în reacţie, deoarece prin descompunerea termică a unei mici cantităţi de hidroperoxid rezultă radicali liberi capabili să iniţieze lanţuri de reacţie.

ALCHENE MAI IMPORTANTE

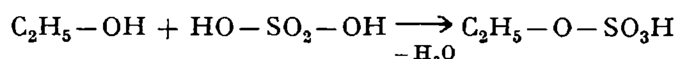
Etilena, C_2H_4, rezultă prin distilarea uscată a cărbunilor de pămînt; de aceea se găseşte în gazele de cocserie (gazul de iluminat), din care se extrage prin lichefiere. Gazele de cracare a ţiţeiului conţin de asemenea etilenă. Pentru separarea etilenei de alte componente ale gazelor de cracare (hidrogen, metan, etan, propan, butan, propenă, butene etc.) se aplică diferite metode cunoscute: distilarea fracţionată, adsorbţie selectivă a distilatelor petroliere, urmată de desorbţie, adsorbţia selectivă pe cărbune activ, urmată de asemenea de desorbţie, şi altele.

În laborator, sinteza etilenei se realizează după diferite metode, de exemplu prin acţiunea sodiului sau a zincului asupra 1,2-dibrometanului:



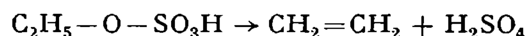
Eliminarea unei molecule de apă din etanol sub influenţa acidului sulfuric (*metoda Senderens*) este o metodă utilizată curent în laborator.

Reacția decurge de fapt în două etape. În prima etapă, din etanol și acid sulfuric se formează sulfatul acid de etil:



$$C_2H_5-OH + HO-SO_2-OH \xrightarrow[-H_2O]{} C_2H_5-O-SO_3H$$

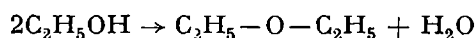
care, la încălzire (circa 170°C), se descompune în etilenă și acid sulfuric:



$$C_2H_5-O-SO_3H \rightarrow CH_2=CH_2 + H_2SO_4$$

(Acidul sulfuric reintră în reacție.)

În același timp mai au loc unele reacții secundare, astfel încît în afară de etilenă se mai obține eter etilic:



$$2C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O$$

De asemenea, din descompunerea parțială a alcoolului rezultă o cantitate mică de carbon care reduce acidul sulfuric, astfel încît se formează un amestec de bioxid de sulf și bioxid de carbon:



$$C + 2H_2SO_4 \rightarrow 2H_2 + 2SO_2 + CO_2$$

Un procedeu mai avantajos este deshidratarea catalitică a etanolului la circa 300°C. Pentru aceasta este suficient să se treacă vapori de etanol peste alumină sau chiar bucăți de caolin.

O altă metodă de preparare a etilenei este hidrogenarea acetilenei în prezența nichelului redus sau a paladiului coloidal.

Etilena poate fi obținută industrial o dată cu propena (chiar cu butadienă și unele hidrocarburi aromatice) prin piroliza fracțiunilor grele de petrol (petrol lampant, motorină).

La acest procedeu, materia primă este încălzită într-un cuptor vertical (fig. 46), la circa 850°C, și apoi răcită brusc într-un schimbător de căldură. Produsul obținut după răcire este supus unei fracționări pentru separarea fracțiunii uleioase, după care intră într-un compresor. Gazul comprimat eliberat de condensat este apoi fracționat la temperatură joasă pentru demetanizare, deetanizare etc.

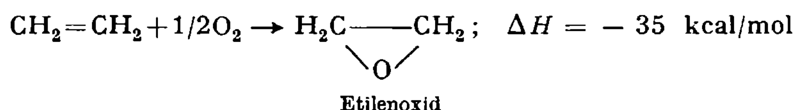
Etilena obținută este de puritate 99,95%. Fracțiunea de la deetanizare, după depropanizare, dă o propenă de 99,9% puritate.

Procedeul de conversie ultraselectivă (U.S.C.) poate folosi ca materii prime și etan, propan, butani, pentani, gazolină.

Etilena este un gaz incolor, cu miros dulceag. Este puțin solubilă în apă; se dizolvă însă în alcool și eter.

Etilena arde cu flacără luminoasă. Cu oxigenul formează un amestec exploziv. Prin oxidarea etilenei cu permanganat de potasiu în mediu bazic, rezultă glicol.

Prin oxidarea directă a etilenei în cataliză eterogenă, pe catalizator de argint (la 200—240°C), se obține *etilenoxidul* :



$$CH_2{=}CH_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2C\overset{O}{—}CH_2 ; \quad \Delta H = -35 \text{ kcal/mol}$$

Etilenoxid

care se întrebuințează la numeroase sinteze în industria chimică organică, datorită reacțiilor de adiție și de polimerizare pe care le poate da.

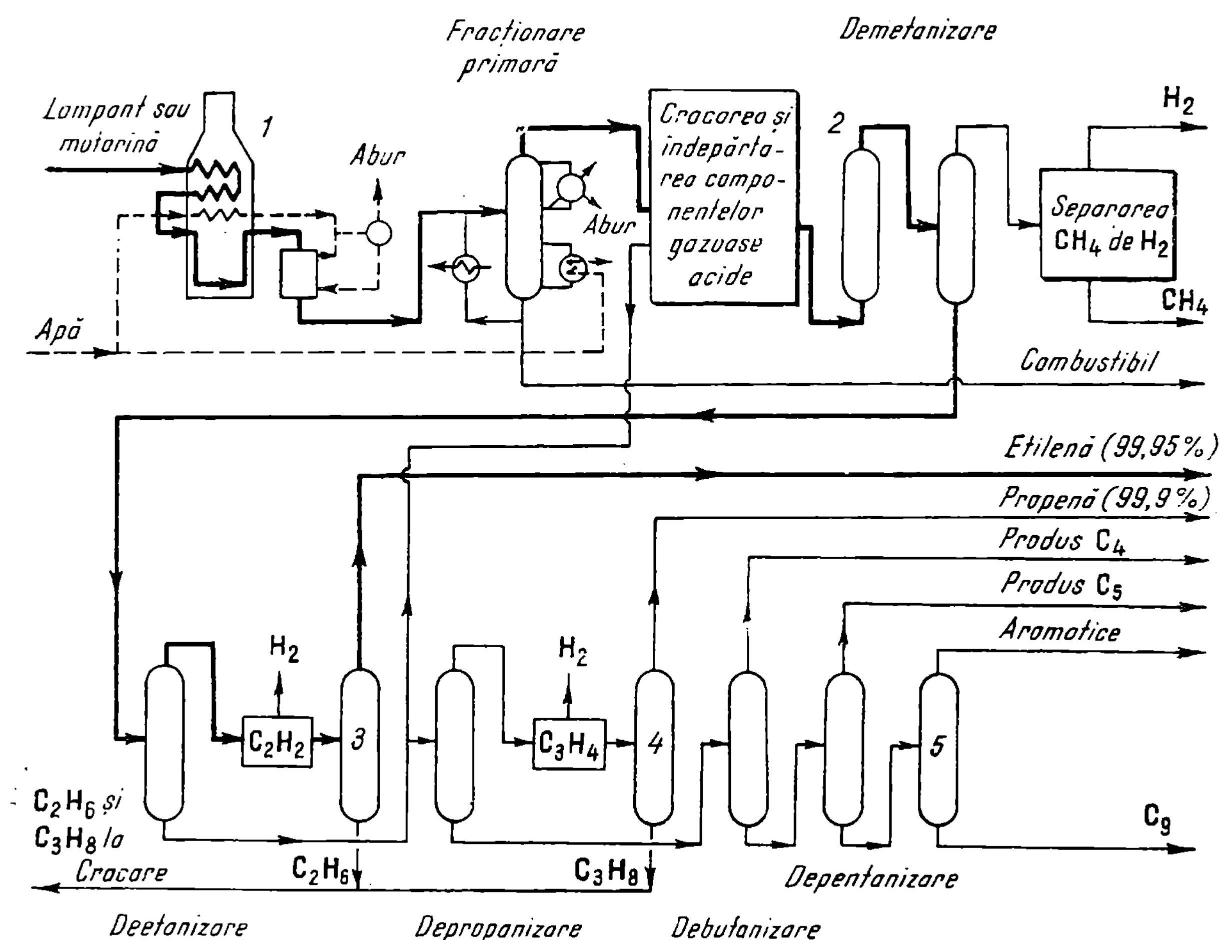


Fig. 46. Schema procesului de obținere a etilenei și propenei de mare puritate prin piroliza unor fracțiuni grele de petrol :

1 — cuptor de reacție; *2* — uscător; *3* — coloană pentru etilenă; *4* — coloană pentru propenă; *5* — coloană pentru hidrocarburi aromatice.

Dintre reacțiile chimice ale etilenei este caracteristică halogenarea, care duce la formare de 1,2-dihalogenetan. Astfel, dacă se barbotează etilenă printr-un vas spălător ce conține apă de brom, culoarea apei de brom dispare; se formează 1,2-dibrometan.

Etilena se întrebuințează la prepararea diferitelor produse organice, de exemplu alcool etilic, eter, glicol, etilenoxid etc. În ultimul timp este folosită tot mai mult la prepararea unor materiale plastice (fig. 47).

La noi în țară, etilena separată din gazele de la cracarea petrolului este folosită pentru fabricarea polietilenei, alcoolului etilic, tetraetilplumbului etc.

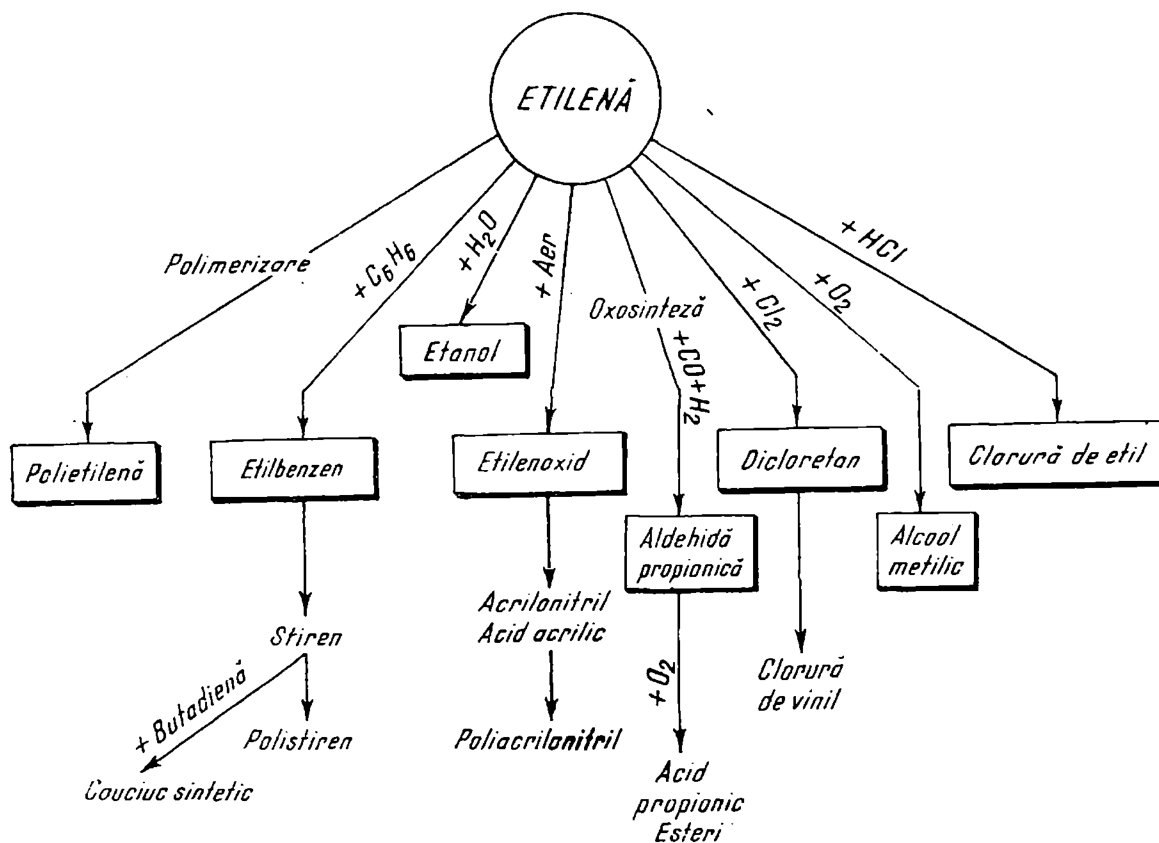


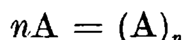
Fig. 47. Produse obținute din etilenă.

Propena, C_3H_6, este prezentă în cantități apreciabile în gazele de cracare petroliere din care se separă prin fracționare. Ca și etilena, propena oferă multe posibilități de prelucrare, fiind o valoroasă materie primă petrochimică (fig. 48).

POLIMERIZAREA ALCHENELOR

Polimerizarea este una din cele mai importante reacții de adiție manifestate de alchene. Prin polimerizare se înțelege procesul de combinare a mai multor molecule identice, cu formarea unor molecule mai mari, avînd aceeași compoziție elementară ca și substanța inițială.

Substanţa care polimerizează se numeşte *monomer*, iar produsul final de reacţie se numeşte *polimer*. Numărul de unităţi structurale într-un polimer se numeşte *grad de polimerizare*. Astfel, dacă în mod simplificat se notează cu A monomerul şi cu n gradul de polimerizare, procesul de polimerizare poate fi reprezentat :



$$nA = (A)_n$$

(A) fiind polimerul.

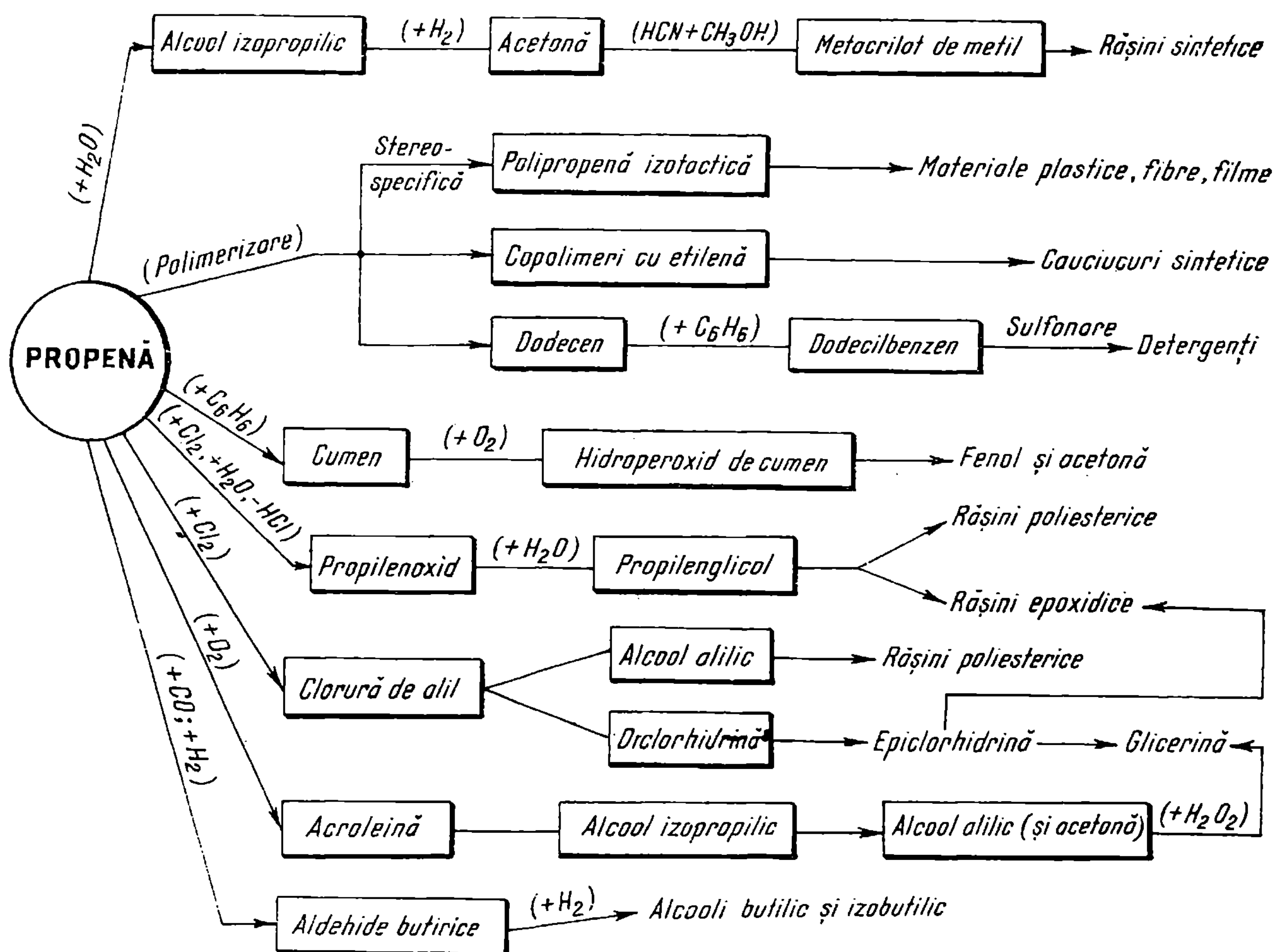
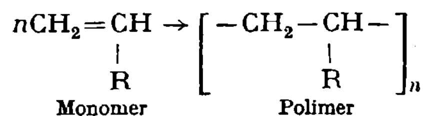


Fig. 48. Produse obţinute din propenă.

Polimerizarea se realizează prin desfacerea legăturilor π din molecula substanţei iniţiale. Ea se poate formula în modul următor :

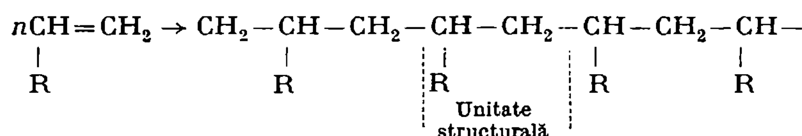


$$\underset{\text{Monomer}}{nCH_2{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}} \rightarrow \underset{\text{Polimer}}{\left[-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-\right]_n}$$

(Pot polimeriza de asemenea și compuși cu structură ciclică, procesul avînd loc în urma desfacerii ciclurilor și legării între ele a fragmentelor rezultate.)

Întrucît în procesul de polimerizare nu rezultă produse secundare de reacție, masa moleculară a polimerului este un multiplu întreg al masei moleculare a monomerului.

Prin *unitate structurală* se înțelege acea parte din molecula polimerului care corespunde celor mai mici grupe de atomi ce se repetă periodic. În cazul polimerilor obținuți din monomeri vinilici, unitatea structurală corespunde moleculei monomerului din care s-a desfăcut dubla legătură :



Gradul de polimerizare se exprimă ca raportul dintre masa moleculară a polimerului și masa moleculară a unității structurale :

$$n = \frac{M}{m}$$

unde : n este gradul de polimerizare ; M — masa moleculară a polimerului ; m — masa moleculară a unității structurale.

După gradul de polimerizare se deosebesc două tipuri de reacții de polimerizare :

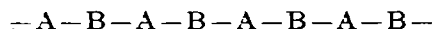
— cînd n are valoarea 2—6, rezultă *dimeri*, *trimeri*,..., *hexameri*, adică substanțe cu un grad mic de polimerizare ;

— cînd n are valori foarte mari, rezultă *polimeri înalți*, adică *compuși macromoleculari*. (În concepția modernă, un compus macromolecular este o substanță chimică de natură organică sau anorganică, a cărei masă moleculară are o valoare ce depășește ordinul de mărime 10^4.)

Copolimerizarea este reacția în care doi sau mai mulți monomeri pot să-și încorporeze unitățile structurale în aceeași catenă macromoleculară, realizînd astfel un *copolimer* sau un *polimer mixt*. Copolimerii au proprietăți diferite de cele ale polimerilor obținuți din fiecare monomer în parte (adică ale homopolimerilor). De aceea, variind natura chimică a monomerilor și condițiile de reacție se obțin copolimeri cu proprietăți variate, fapt important pentru aplicațiile practice ale unor asemenea copolimeri.

Reacțiile de copolimerizare pot fi de diferite tipuri :

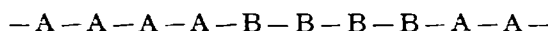
— *copolimerizarea liniară alternantă* duce la formarea unui copolimer liniar cu secvența alternantă a unităților structurale provenite din monomeri (notați A și B) :



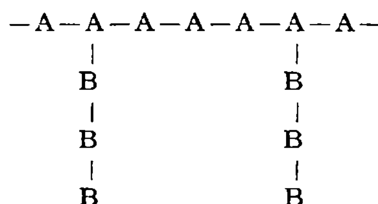
— *copolimerizarea liniară întîmplătoare* duce la formarea unui copolimer liniar cu secvenţa întîmplătoare a unităţilor structurale, ca de exemplu :



— *copolimerizarea liniară-bloc* duce la formarea unor bloc-copolimeri, ca de exemplu :



— *copolimerizarea grefată* duce la formarea unor copolimeri grefaţi, ca de exemplu :



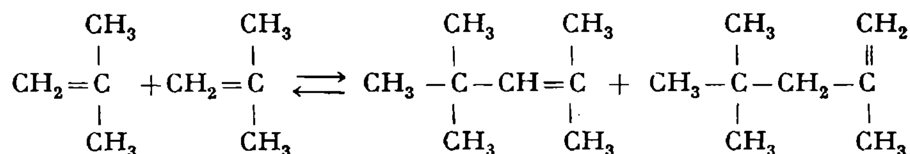
Ca exemple de copolimerizări se indică copolimerizarea clorurii de vinil cu acetatul de vinil sau sinteza unor cauciucuri din butadienă cu stiren sau acrilonitril

Mecanismele reacţiilor de polimerizare.

Reacţiile de polimerizare se desfăşoară după mecanisme diferite, care decurg însă toate prin reacţii de adiţii moleculare.

Dimerii, trimerii, tetramerii, adică compuşii cu grad mic de polimerizare, pot fi consideraţi rezultaţi prin următoarea reacţie bimoleculară : două molecule de monomer, în urma ciocnirii între ele, formează o moleculă de dimer, care, — prin ciocnire cu o moleculă de monomer —, trece într-un trimer etc. Acest mecanism de polimerizare se numeşte *pas cu pas* sau *prin reacţii consecutive*. Avînd în vedere că, pe de o parte, pentru formarea unui trimer (tetramer etc.) este necesar ca dimerul (trimerul etc.) să se găsească într-o concentraţie relativ mare, iar pe de altă parte, pe măsura formării acestor polimeri, concentraţia în monomer scade, rezultă că după acest mecanism nu se pot forma compuşi macromoleculari, ci numai compuşi cu grad mic de polimerizare.

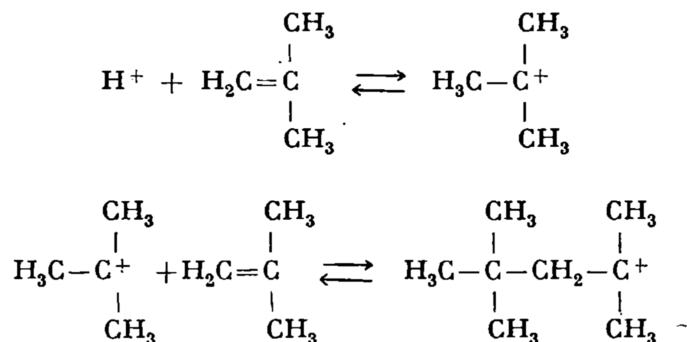
O alchenă care polimerizează după acest mecanism este izobutena. Prin dimerizarea izobutenei rezultă diizobutena, mai exact un amestec de două diizobutene :



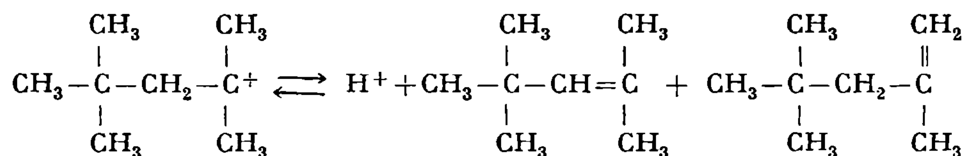
(Prin continuarea reacţiei rezultă un trimer, un tetramer etc.)

Reacţia este catalizată de acizi tari (acid sulfuric la temperatură obişnuită, acid fosforic la temperaturi peste 200°C etc.). Se consideră că protonul acidului se adiţionează la unul din atomii de carbon ai dublei legături, celălalt atom de carbon dobîndind astfel o sarcină pozitivă.

Acest carbocation rezultat poate adiţiona o altă moleculă de alchenă cu formarea unui carbocation de dimer:



care se stabilizează prin expulzarea unui proton de la un atom de carbon vecin atomului de carbon pozitiv. Aceasta se poate realiza pe două căi:



(Protonul cedat de carbocation este preluat de anionul catalizatorului.)

Dintre alchene, cel mai uşor polimerizează în modul acesta cele de tipul $H_2C=CR_2$, unde R reprezintă un radical alchil, ca de exemplu izobutena, $H_2C=C(CH_3)_2$. Mai greu polimerizează alchenele de tipul $H_2C=CHR$, ca de exemplu propena, $CH_2=CH-CH_3$.

Etilena, $CH_2=CH_2$, nu polimerizează după acest mecanism.

Compuşii macromoleculari se formează prin *reacţii înlănţuite.* Mecanismele prin care se desfăşoară reacţiile de polimerizare *sînt mecanismul înlănţuit de natură radicalică* şi *mecanismul înlănţuit de natură ionică* (*cationic* sau *anionic*).

Procesul de polimerizare care se desfăşoară prin reacţii înlănţuite de natură radicalică cuprinde etapele:



— Reacţia de iniţiere: $M \rightarrow M_i$ (1)



— Reacţia de creştere: $M_i + nM \rightarrow M\cdot_{n+1}$ (2)

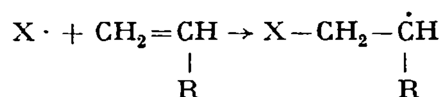


— Reacţia de întrerupere: $M\cdot_{n+1} \rightarrow P_n$ (3)

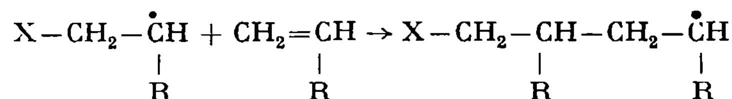
Reacţia de iniţiere (1) transformă moleculele de monomer M în „centre active".

Iniţierea se poate realiza pe cale termică, pe cale fotochimică (iradiere cu radiaţii electromagnetice), dar mai ales, radicali liberi obţinuţi prin scindarea unor substanţe chimice. Aceste substanţe capabile să scindeze în radicali liberi se numesc *iniţiatori* sau *promotori*. Ei pot fi de natură diferită: peroxizi, hidroperoxizi, peracizi, azoderivaţi, azodinitrili, sulfuri organice etc.

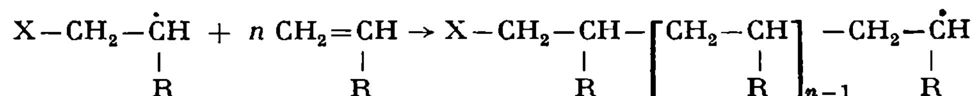
Radicalii liberi obţinuţi în urma scindării moleculelor de iniţiator, avînd reactivitate mare, se adiţionează cu uşurinţă de o moleculă de monomer, formînd un radical liber (un centru activ). Notînd cu X radicalul provenit prin scindarea iniţiatorului, reacţia de iniţiere este:



R e a c ţ i e d e c r e ş t e r e (de *dezvoltare* sau de *propagare*) a centrelor active (2), care reprezintă etapa de desfăşurare a reacţiei înlănţuite, duce la formarea unor *radicali polimeri* sau *macroradicali*. Ea se poate formula în modul următor :



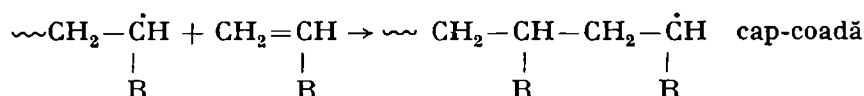
respectiv :

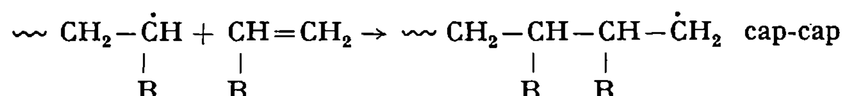


Reacţiile de adiţie a radicalilor la molecule de monomer necesită energii de activare mici (circa 5 kcal/mol). De aceea reacţia de creştere se desfăşoară cu viteze foarte mari.

Radicalii liberi intermediari sînt foarte reactivi, din care cauză nu au fost izolaţi.

Succesiunea unităţilor structurale în catena radical-polimeră poate fi de mai multe moduri, ca de exemplu :



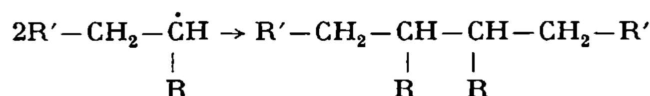


Tipul de adiţie cel mai frecvent este „cap-coadă".

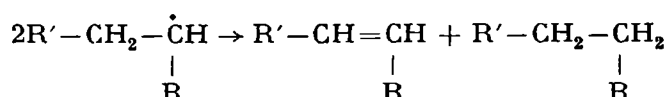
R e a c ţ i a d e î n t r e r u p e r e a lanţului de reacţie (3) reprezintă etapa de formare a macromoleculelor propriu-zise ; radicalul-polimer pierde caracterul de radical prin completarea sistemului electronic.

Există trei mecanisme pentru reacţia de întrerupere a creşterii catenei :

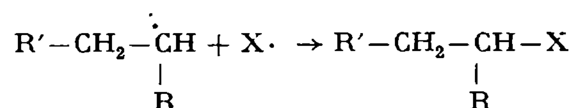
— *c o m b i n a r e a a d o i m a c r o r a d i c a l i*, adică *dimerizarea* macroradicalilor :



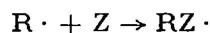
— *t r a n s f e r u l u n u i a t o m d e h i d r o g e n d e l a u n m a c r o r a d i c a l l a a l t u l*, adică *disproporţionarea* macroradicalilor :



— *a d i ţ i a u n u i r a d i c a l l i b e r* provenit din sistem, de exemplu de la iniţiator :

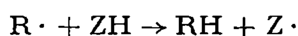


La procesele de polimerizare care decurg prin reacții înlănțuite de natură radicalică, viteza de reacție poate fi încetinită, sau chiar oprită, dacă în mediu de reacție se găsesc substanțe active față de radicali liberi. Asemenea substanțe capabile să oprească dezvoltarea proceselor de polimerizare, chiar dacă sînt prezente în cantități foarte mici, se numesc *inhibitori*. Acțiunea inhibitorului constă în capacitatea lui de a reacționa cu radicalul liber inițial, fie prin adiție :



$$R\cdot + Z \rightarrow RZ\cdot$$

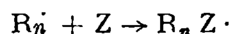
fie prin cedarea unui atom de hidrogen :



$$R\cdot + ZH \rightarrow RH + Z\cdot$$

în ambele cazuri rezultînd radicali inerți (RZ·, respectiv Z·) care nu mai pot reacționa cu monomerul în vederea continuării lanțului de polimerizare.

Inhibitorii pot avea rol nu numai de ,,stabilizatori'' pentru monomeri, ci și de ,,încetinitori'' (*moderatori*) al unor procese de polimerizare foarte rapidă. În acest caz, substanța nu reacționează cu radicalii liberi primari, ci cu o parte din macroradicalii formați :



$$R_n^{\cdot} + Z \rightarrow R_nZ\cdot$$

generînd un radical inert ($R_nZ\cdot$).

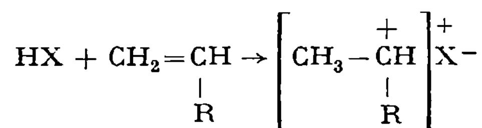
Gradul de activitate al inhibitorilor este deci determinat de capacitatea lor de reacție cu radicalii liberi care apar în procesul de polimerizare.

Ca exemple de inhibitori de polimerizare se menționează unii polifenoli : pirocatechina, rezorcina, hidrochinona, pirogalolul etc.

Procesul de polimerizare care se desfășoară prin reacții de natură ionică este determinat în primul rînd de natura catalizatorilor folosiți. Aceștia pot reacționa cu monomerii fie ca *agenți electrofili* fie ca *agenți nucleofili*.

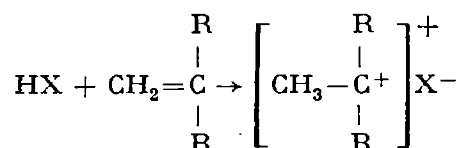
Catalizatorii de natură electrofilă, ca de exemplu acizii protonici tari (H_2SO_4, $HClO_4$, HBr etc.), halogenurile anorganice cu atomul central deficitar în electroni, adică cu caracter de acizi Lewis (BF_3, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$ etc.), unii compuși organometalici parțial hidrolizați, cauzează polimerizarea cationică a unor monomeri.

În cazul polimerizării cationice, formarea centrelor active se realizează pe diferite căi. Astfel, dacă, de exemplu, catalizatorul este un acid protonic tare, centrul activ rezultă în urma transferului unui proton de la acidul protonic la legătura dublă a monomerului, cu formarea unui ion de carboniu, un *carbocation:*



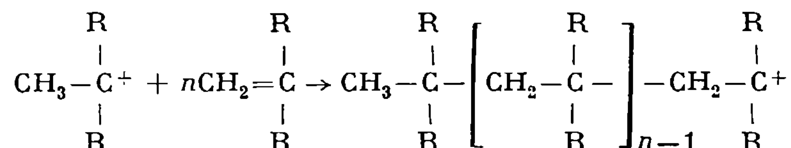
$$HX + CH_2{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} \rightarrow \left[CH_3-\overset{+}{\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}}\right]^+ X^-$$

sau



$$HX + CH_2{=}\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}}} \rightarrow \left[CH_3-\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C^+}}}}\right]^+ X^-$$

Acest carbocation se adiționează apoi la legătura dublă a unei molecule de monomer, dînd naștere unei catene ion-polimere în creștere, și anume unui *macrocation* :

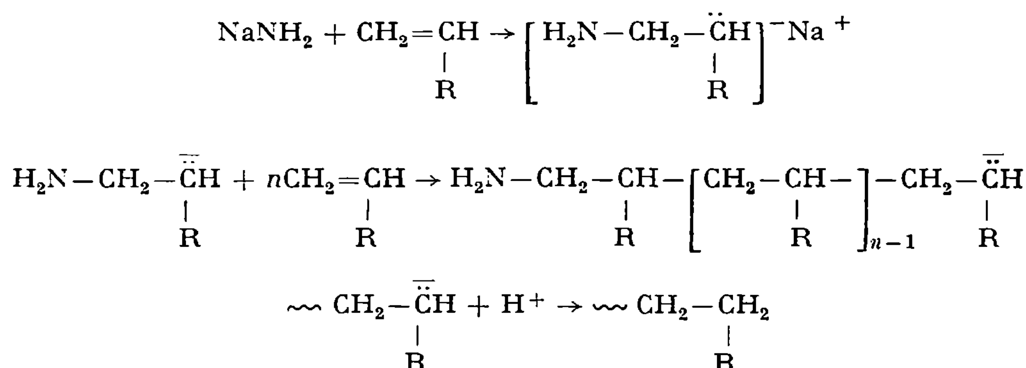


Întreruperea creșterii catenei macrocationului poate fi provocată de prezența unor anioni cu care să formeze o legătură covalentă, de transferul unui proton de la un radical la altul etc.

Polimerizează după mecanismul reacțiilor de natură cationică compușii nesaturați la care dubla legătură este polarizată de prezența unor substituenți la unul din atomii de carbon în sensul delocalizării electronilor π, astfel încît atomul de carbon nesubstituit să devină anionic. O asemenea influență o au, de exemplu, grupele alchil sau fenil. Ca exemplu de monomer care polimerizează după mecanismul radicalic se menționează izobutena, $CH_2{=}C(CH_3)_2$.

Dacă la dubla legătură a unei combinații nesaturate se găsesc substituenți care atrag perechea de electroni π, polarizînd dubla legătură, atomul de carbon de care sînt legați substituenții devine anionic. O asemenea influență au, de exemplu, grupele nitril sau nitro. Compusul respectiv poate adiționa un anion la grupa metilenică nesubstituită, cationică ; ca urmare, la atomul de carbon substituit rezultă o sarcină negativă, adică se formează un *carbanion*. Acest carbanion se adiționează apoi la dubla legătură a unui monomer ş.a.m.d., formînd în cele din urmă un *macroanion*. Întreruperea creșterii catenei macroanionului poate fi provocată, de exemplu, de prezența unor cationi cu care să se poată combina, cum este H^+.

Drept catalizatori pentru polimerizări anionice se pot folosi : hidroxizi, carbonați, metale alcaline sau alcalino-pămîntoase, hidruri, amiduri, baze Lewis (de exemplu fosfine) etc. De exemplu, folosind amidura de sodiu :



Ca exemplu de monomer care polimerizează după mecanismul anionic se menționează acrilonitrilul, $CH_2{=}CH{-}CN$.

Polimerizarea se desfășoară normal numai cu condiția ca substanțele inițiale să fie de puritate foarte avansată, chiar, — dacă este posibil —, de puritate atomică.

Macromoleculele de diferite mărimi rezultate din același monomer formează o *serie polimer-omologă*.

Proprietățile compușilor macromoleculari. Majoritatea compușilor macromoleculari sînt solubili în dizolvanți cu structură chimică asemănătoare lor. Din cauza dimensiunilor mari, presiunea de dizolvare a compușilor macromoleculari este redusă. Dizol-

vantul, avînd molecule mici, poate pătrunde însă printre macromolecule fixîndu-se de ele prin forțe slabe. În modul acesta polimerul se umflă din ce în ce mai mult, fenomen denumit *imbibiție*. La un moment dat, imbibiția este atît de puternică, încît moleculele se desprind între ele, mișcîndu-se liber în soluție; substanța s-a dizolvat.

Capacitate de dizolvare o au *compușii macromoleculari liniari* cum și unii *compuși macromoleculari ramificați*. Aceștia sînt formați din macromolecule cu o structură bidimensională, ramificațiile reprezentînd adevărate catene laterale (în grupe substituente).

Cu totul alte proprietăți fizice, chimice și mecanice manifestă compușii generați prin *reticularea* (*întrețeserea*) catenelor. La asemenea compuși, unitățile monomerice sînt înlănțuite după cele trei coordonate spațiale, întreaga substanță formînd o moleculă uriașă. Ca urmare a acestei structuri tridimensionale, compușii respectivi sînt insolubili, infuzibili, duri și lipsiți de elasticitate.

În soluție, macromoleculele au proprietăți de coloizi; spre deosebire însă de particulele coloidale propriu-zise, care sînt formate din asociații de molecule, în soluțiile substanțelor macromoleculare, particula coloidală este formată din înseși macromolecule. Din această cauză, masa moleculară a polimerului influențează viscozitatea și presiunea osmotică a soluției.

La încălzire, polimerii înalți se înmoaie pînă la fluidizare; ei nu au un punct de topire net. Datorită însușirii lor de a fi *termoplastici*, compușii macromoleculari pot fi turnați și presați.

Macromoleculele opun mare rezistență la trecerea curentului electric. Din cauza acestor *proprietăți electroizolante*, unii compuși macromoleculari sînt folosiți ca izolatori în electrotehnică și electronică. De asemenea, ei prezintă *proprietăți termoizolante*.

Datorită proprietăților lor speciale: elasticitate mare, posibilitatea de a fi presați la cald, de a se trage în fire și în foi, rezistenței mari la rupere și față de agenții chimici etc., foarte mulți compuși macromoleculari se folosesc în tehnică drept *materiale plastice*.

Polimerizarea stereospecifică a alchenelor. Polimerizarea alchenelor de tipul $CH_2=CHR$ poate duce la produși cu configurația sterică neregulată.

În momentul polimerizării, fiecare moleculă de monomer formează două unități monomere enantiomorfe, care se diferențiază numai prin configurația sterică, una fiind imaginea în oglindă a celeilalte. (Prin desfacerea dublei legături, rezultă în unitatea monomeră un atom de carbon asimetric care nu era prezent în alchena inițială.)

— Dacă unitățile care se leagă între ele au aceeași configurație, rezultă un *polimer izotactic*.

— Dacă unitățile monomere se leagă între ele astfel, încît în succesiunea unităților există o alternanță regulată între cele două configurații sterice, rezultă un *polimer sindiotactic*.

— Dacă polimerizarea are loc la întîmplare, adică atomii de carbon dextrogiri şi levogiri sînt repartizaţi neregulat în lungul catenei macromoleculei, rezultă un *polimer atactic.*

În fig. 49 se arată conformaţiile catenelor unor polimeri vinilici.

Polimerii cu configuraţie sterică regulată (*stereoregulari*) sînt cristalini, au densitate mai mare şi puncte de topire mai ridicate decît polimerii amorfi, atactici. (Astfel, polipropena izotactică cristalină se topeşte la 177° C, în timp ce polipropena amorfă, atactică, chiar de masă moleculară mare, are la temperatura camerei aspectul unui lichid vîscos.) Ei au o mai bună rezistenţă faţă de dizolvanţi decît cei amorfi. (De exemplu, polipropena amorfă este solubilă în eter etilic, iar cea izotactică nu.) De asemenea manifestă proprietăţi mecanice superioare.

Orice monomer este polimerizat într-un anumit tip de polimer numai cu ajutorul unui sistem catalitic bine definit, *stereospecific.*

Descoperirea proceselor de polimerizare stereospecifică a diferiţilor monomeri, unii dintre ei conţinînd oxigen sau azot, a permis obţinerea unor polimeri cristalini adecvaţi pentru producţia de fibre sintetice şi elastomeri.

În fig. 50 sînt arătate, spre comparaţie, lanţurile unor polimeri regulaţi.

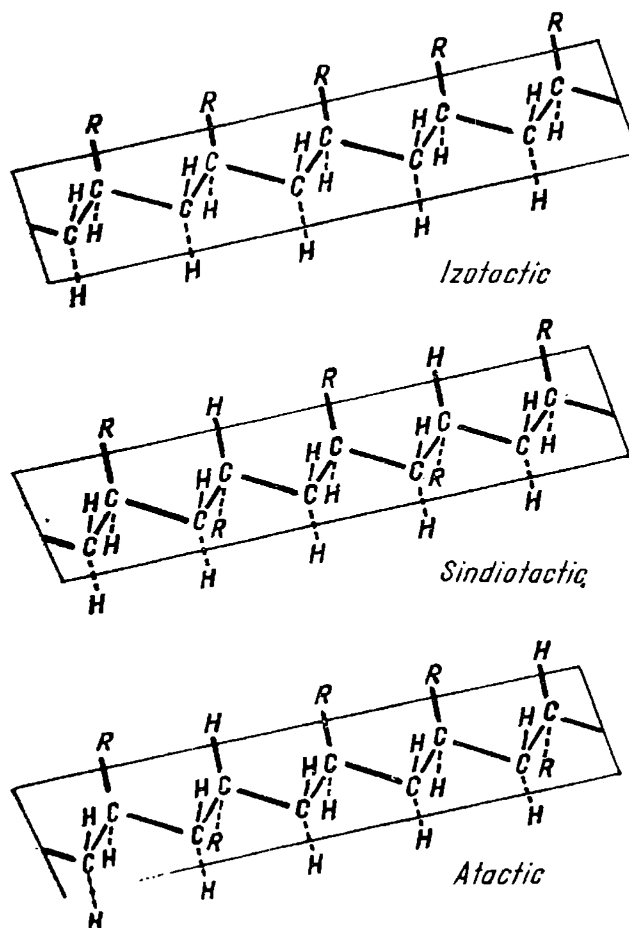


Fig. 49. Lanţuri de polimeri stereoizomerici consideraţi extinşi pe un plan.

Procedee tehnice de polimerizare. În tehnică, polimerizarea se efectuează după mai multe procedee.

Polimerizarea în bloc constă în polimerizarea directă a monomerului care conţine mici adaosuri de promotor. Se obţin blocuri de polimer, care apoi sînt prelucrate mecanic. Cum însă în acest proces căldura de reacţie degajată (polimerizarea este un proces exoterm) este greu de eliminat din sistem, — polimerul fiind compact —, procedeul de polimerizare în bloc se aplică numai la fabricarea anumitor produse (de exemplu pentru obţinerea polistirenului).

Polimerizarea în soluţie constă în diluarea monomerului cu un dizolvant inert şi adăugarea promotorului. Dezavantajul acestui procedeu îl reprezintă necesitatea îndepărtării dizolvantului. De aceea, şi acest procedeu de polimerizare se aplică numai în anumite cazuri (de exemplu pentru anumiţi polimeri folosiţi în industria lacurilor).

Polimerizarea în suspensie conduce la obținerea de particule cu dimensiuni de 0,5—5 mm (perle), care se separă prin greutatea lor din mediul de dispersie — apa. Acest procedeu permite obținerea unor macromolecule cu o puritate destul de bună. Pentru desfășurarea reacției în condiții optime se folosesc stabilizatori de suspensie.

Polimerizarea în suspensie prezintă și avantajul îndepărtării cu ușurință a căldurii de reacție.

Polimerizarea în emulsie se deosebește de polimerizarea în suspensie prin faptul că duce la formarea de particule foarte mici (granule de 1—5μ), din care cauză granulele

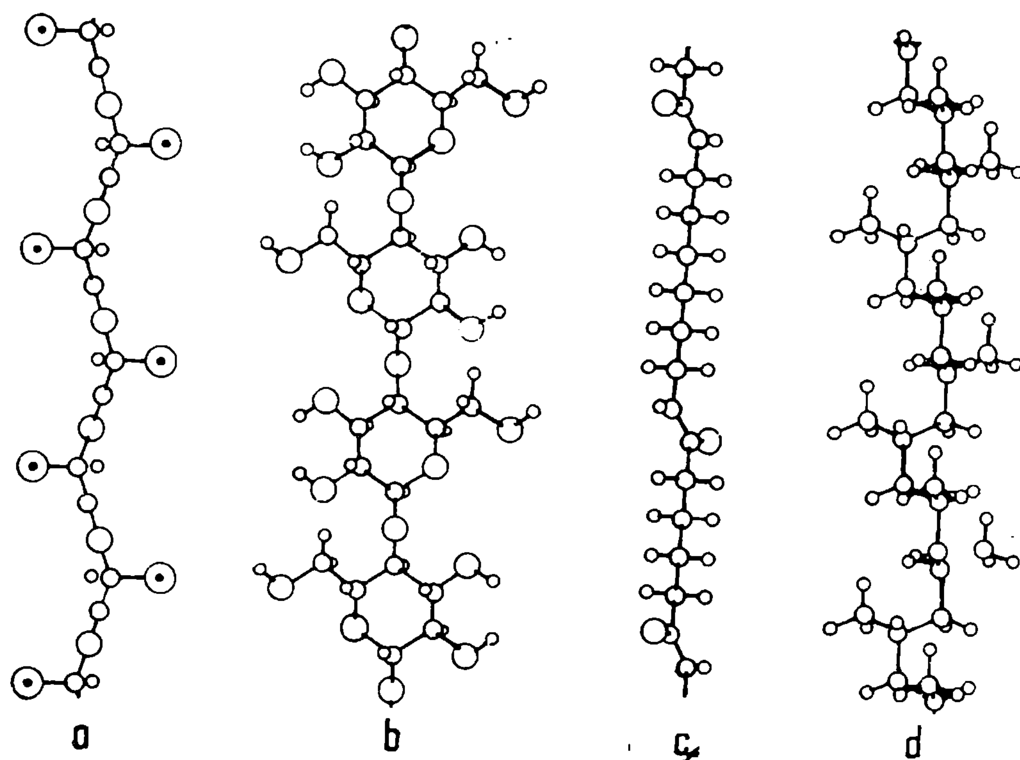


Fig. 50. Comparație între lanțul unor fibre naturale și sintetice:
a — mătase; *b* — bumbac; *c* — nylon 6—6; *d* — polipropenă.

rămîn în apă sub formă de emulsie. (Precipitarea polimerului se face apoi prin adăugarea unor electroliți tari, de exemplu acizi.) Acest procedeu a fost aplicat pentru prima dată la fabricarea cauciucului sintetic. Acum se aplică la obținerea multor polimeri, procedeul prezentînd avantajul ușurinței de prelucrare a polimerilor.

La această polimerizare, în afară de monomeri și promotori, mai sînt necesari *emulgatori* (care produc dispersia monomerilor în particule foarte fine), *stabilizatori* (care împiedică aglomerarea din soluție), *plastifianți* etc.

Proprietățile polimerilor. Proprietățile produșilor macromoleculari sînt legate de mărimea moleculei. Macromoleculele nu au un grad de polimerizare anumit, deoarece sînt formate dintr-un număr mare de unități structurale (resturi de monomeri), număr care variază în jurul unei anumite valori. De aceea se consideră gradul de polimerizare *mediu* al macromoleculei raportul dintre masa moleculară *medie* a substanței și masa moleculară a monomerului.

Determinarea masei moleculare a compuşilor macromoleculari cu mase moleculare foarte mari nu se face prin metoda ebulioscopică sau metoda crioscopică, deoarece diferenţele de temperaturi (ridicarea punctului de fierbere, respectiv coborîrea punctului de solidificare) sînt prea mici pentru a putea fi măsurate. De obicei, determinarea masei moleculare a unor asemenea compuşi macromoleculari se face prin măsurarea presiunii osmotice sau prin determinarea viscozităţii unor soluţii de polimeri. Metode pentru determinarea masei moleculare a compuşilor macromoleculari sînt de asemenea: determinarea difracţiei luminii în soluţii şi măsurarea vitezei sau a echilibrului de sedimentare în utracentrifuge (centrifuge cu turaţie foarte mare).

Proprietăţile mecanice ale polimerilor sînt determinate de structura macromoleculei. Polimerii înalţi care au structură liniară (neramificată) sînt rezistenţi la rupere prin îndoire sau întindere, spre deosebire de polimerii cu grad mic de polimerizare sau cu structură ramificată, care nu prezintă asemenea calităţi. Această rezistenţă se explică prin consumul de energie necesar desfacerii legăturilor covalente din macromoleculă. În plus, între macromolecule se formează legături de tip van der Waals, care măresc rezistenţa mecanică a fibrei.

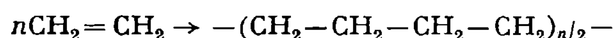
Polimeri alchenici şi vinilici mai importanţi

Dintre compuşii macromoleculari rezultaţi prin polimerizarea alchenelor, importanţă mare prezintă *polietilena*, *polipropena* şi *poliizobutena*.

Substituţia unui atom de hidrogen din molecula etilenei prin atomi sau grupe de atomi care au o afinitate pentru electroni mai mare decît pentru atomul de carbon, cauzează o polaritate, deci o „activare" a dublei legături $C=C$. Aşa se explică tendinţa pronunţată la polimerizare a unor derivaţi ai etilenei. Exemple de compuşi vinilici care polimerizează cu uşurinţă sînt: *stirenul*, $CH_2=CH-C_6H_5$, *clorura de vinil*, $CH_2=CHCl$, *acetatul de vinil*, $CH_2=CH-O-COCH_3$, derivaţi ai *acidului acrilic*, ca de exemplu *acrilonitrilul*, $CH_2=CH-CN$.

Polietilena (*politena*) este denumirea dată polimerilor înalţi ai etilenei de tipul $(-CH_2-)n$.

Obţinerea polietilenei se poate realiza după mai multe procedee. Prin *procedeul de presiune înaltă* (de 1000—2000 at şi temperatură de 300—375°C) folosind oxigen ca promotor (a cărui schemă este arătată în fig. 51), rezultă un produs cu structură ramificată avînd mase moleculare de 10 000—50 000. *Procedeul de presiune medie* (pînă la 100 at şi 200°C) în prezenţă de catalizatori acizi ($AlCl_3$,BF_3) dă polietilenă cu structură mai mult liniară, ceea ce conferă produsului calităţi excepţional de bune. Politene cu o gamă mai largă de mase moleculare (20 000—3 000 000) se obţin prin *procedeul la presiune obişnuită* şi la temperaturi pînă la 70°C, în prezenţă de trietilaluminiu şi tetraclorură de titan (*procedeul Ziegler*). Produsul rezultat are catene liniare, similare alcanilor normali:



$$nCH_2=CH_2 \rightarrow -(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2)_{n/2}-$$

La noi în ţară, un colectiv de cercetători ai Academiei R.S.R. şi ai Institutului de cercetări chimice a pus la punct un procedeu de polimerizare a etilenei la presiune joasă, utilizînd drept catalizator amil-sodiu (polietilena AS).

Polietilena este o masă albă şi transparentă. Datorită proprietăţilor sale mecanice şi electrice, stabilităţii ei chimice şi termice, impermeabilităţii şi densităţii mici, cum şi posibilităţii de prelucrare, polietilena se întrebuinţează la confecţionarea de cabluri, straturi protectoare, filme, căptuşeli pentru aparate chimice, conducte, obiecte de uz casnic, jucării, ambalaje etc. Este cel mai ieftin şi utilizat material plastic.

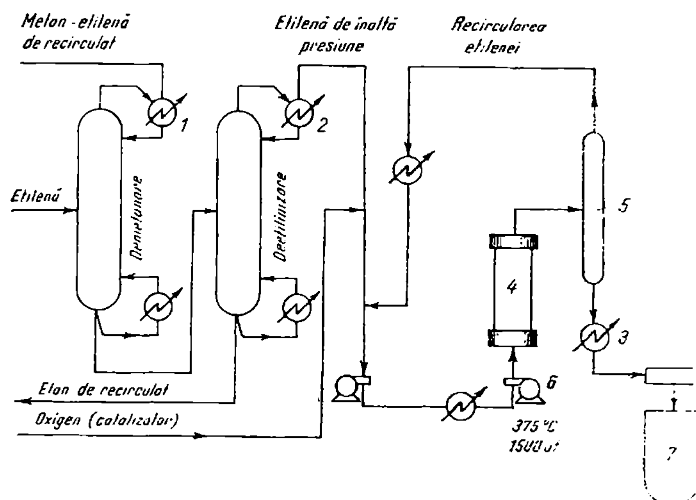


Fig. 51. Schema fabricării polietilenei la presiune înaltă : *1, 2, 3* — răcitoare ; *4* — reactor ; *5* — separator ; *6* — compresor ; *7* — depozit.

La combinatul petrochimic de la Brazi se fabrică polietilenă după procedeul la presiune ridicată. În curînd va intra în funcţiune o instalaţie similară la combinatul petrochimic de la Piteşti.

Polipropena (*polipropilena*) poate fi polimerizată la temperatura de 30—70°C şi 0,5—3 at, în prezenţă de catalizator ($TiCl_3$ în soluţie de trietilaluminiu în heptan).

S-au obţinut două tipuri de polipropenă : un produs cu masă moleculară mică ($\approx$ 80 000), folosit pentru confecţionarea de pelicule, filme, flacoane, şi alt tip cu masă moleculară mare ($\approx$ 150 000), care se poate prelucra uşor prin suflare. Polipropena se caracterizează prin stabilitate termică şi stabilitate faţă de agenţi chimici.

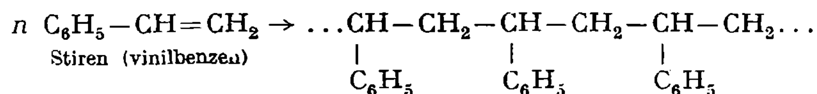
Rezultate bune s-au obţinut prin polimerizarea etilenei cu propenă. Copolimerii etilenă-propenă sînt utilizaţi ca materie primă pentru producerea de cauciucuri vulcanizate.

Poliizobutena se obţine prin polimerizarea izobutenei la temperaturi scăzute. Este o masă fluidă, foarte vîscoasă, folosită ca adaos la uleiuri minerale, pentru a le modifica viscozitatea. Cînd se lucrează la temperaturi de — 100°C, se obţin polimeri cu mase moleculare mari, care formează o masă albă, translucidă, cu proprietăţi elastice ca ale cauciucului. Adăugată cauciucului, îi măreşte acestuia calităţile electroizolante. Datorită rezistenţei faţă de agenţii chimici, poliizobutena se foloseşte la căptuşirea

conductelor și a vaselor de reacție în industria chimică. De asemenea se întrebuințează pentru impermeabilizarea țesăturilor.

Prin copolimerizarea izobutenei cu izopren, în prezență de catalizatori acizi (BF_3,$AlCl_3$), se obține un cauciuc sintetic.

Polistirenul, obținut primul dintre toți polimerii vinilici :



se produce astăzi în cantități mari.

Deși fabricarea lui se poate face după toate procedeele tehnice, — în bloc, în soluție și în emulsie —, cel mai des se aplică primul procedeu. Polistirenul se obține sub forma unei mase transparente ca sticla, care poate fi prelucrată mecanic. El se comportă față de agenții chimici ca și polietilena (este atacat numai de agenți oxidanți energici). La 300°C se depolimerizează în alte produse. Cantități mari de polistiren se folosesc, ca și polietilena ca electroizolant la cabluri sau piese pentru aparate electrice, mai ales pentru radio, televiziune etc. Datorită proprietăților mecanice și ușurinței de prelucrare, se întrebuințează la confecționarea de obiecte uzuale. De asemenea este utilizat la fabricarea lentilelor incasabile și a diferitelor sticle de nivel, vase de măsură transparente etc.

Prin copolimerizarea stirenului cu butadiena se obține un cauciuc sintetic de bună calitate.

HIDROCARBURI NESATURATE ACICLICE CU O TRIPLĂ LEGĂTURĂ (ALCHINE)

Hidrocarburile aciclice cu o legătură triplă în moleculă se numesc *alchine*. Uzual se mai numesc și *acetilene*, după primul termen al seriei, acetilena.

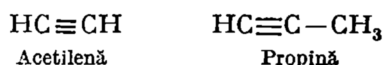
Structură. Acetilena are compoziția C_2H_2 ; ea conține deci doi atomi de carbon legați printr-o triplă legătură :



După cum s-a arătat, tripla legătură este formată din o legătură σ și două legături π. Ca și la etilene, pentru desfacerea legăturilor π este necesară o cantitate de energie mai mică decît pentru desfacerea legăturilor σ.

La compușii cu triplă legătură nu se cunosc izomeri sterici, deoarece toți atomii sînt coliniari.

Omologii acetilenei pot fi considerați ca derivați de la acetilenă prin înlocuirea unuia sau ambilor atomi de hidrogen cu radicali alchili. Astfel, prin înlocuirea unui atom de hidrogen cu un radical metil se obține *propina* (*metilacetilena*), C_3H_4 :



Tot așa, dacă se consideră înlocuit un atom de hidrogen al acetilenei cu un radical $-C_2H_5$ se obține 1-butina ; aceasta este o etilacetilenă.

Izomeră cu 1-butina este 2-butina, adică hidrocarbura care conține tripla legătură între al doilea și al treilea atom de carbon. Acest compus poate fi considerat ca rezultînd din acetilenă prin înlocuirea celor doi atomi de hidrogen cu cîte un radical $-CH_3$, adică este o dimetilacetilenă :



Nomenclatură. Numele alchinelor derivă din numele alcanilor corespunzători, la care s-a înlocuit sufixul *an* prin sufixul *ină*. De exemplu : prop*an* — prop*ină*; but*an* — but*ină*. Pentru $CH{\equiv}CH$ se reține numele de *acetilenă* (în loc de et*ină*).

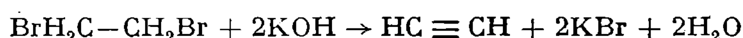
Pentru indicarea poziției triplei legături, catena se numerotează astfel, încît triplele legături să aibă numerele cele mai mici posibile. De exemplu : $\overset{6}{C}H_3-\overset{5}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}{\equiv}\overset{2}{C}-\overset{1}{C}H_3$ este 2-hexina.

Formulă generală. Hidrocarburile nesaturate cu o triplă legătură în moleculă, conținînd patru atomi de hidrogen mai puțin decît moleculele hidrocarburilor saturate corespunzătoare, au formula lor generală C_nH_{2n-2}.

Metode de preparare. Alchinele nu se găsesc ca atare în natură [1]; ele se formează în timpul distilării uscate a unor substanțe organice, însă numai în cantități mici, deoarece tind să treacă în alte hidrocarburi. Astfel, în gazele de cocserie se găsește acetilenă, iar prin piroliza gudroanelor de petrol rezultă acetilenă, propină și butină.

Alchinele se pot obține prin diferite metode :

1. *Derivații dihalogenați ai alcanilor, tratați cu hidroxid de potasiu*, uscat sau în soluție alcoolică, la temperatura de 140—150°C, se transformă în alchine :

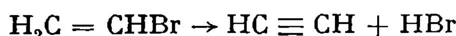


Reacția este posibilă numai cînd cei doi atomi de halogen sînt legați de doi atomi de carbon vecini, de care mai sînt legați cîte un atom de

[1]) Excepție este antibioticul *Micomicina*, care are duble și triple legături într-o catenă liniară.

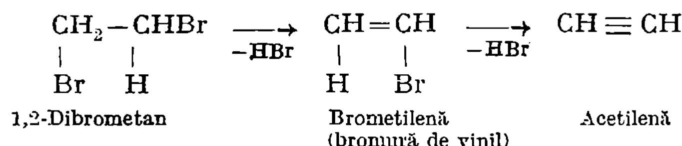
hidrogen. Cum derivaţii dihalogenaţi se obţin prin halogenarea alchenelor, înseamnă că prin metoda indicată se poate trece de la hidrocarburi cu dublă legătură la hidrocarburi cu triplă legătură.

2. *Derivaţii monohalogenaţi ai alchenelor, trataţi cu hidroxizi alcalini* trec de asemenea în alchine. Astfel, din brometilenă se obţine acetilenă :



$$H_2C = CHBr \rightarrow HC \equiv CH + HBr$$

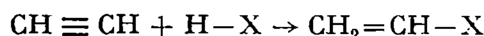
Această metodă poate fi considerată drept etapa a doua a metodei precedente, avînd în vedere că derivaţii monohalogenaţi ai alchenelor rezultă prin eliminarea unei molecule de acid halogenat din molecula unui derivat dihalogenat de alcan :



Proprietăţi fizice. La temperatură obişnuită, alchinele cu C_2-C_4 sînt gazoase, cele cu C_5-C_{14} sînt lichide, iar cele superioare sînt solide. Punctele lor de fierbere sînt apropiate şi ceva mai mari decît ale alcanilor şi alchenelor. Solubilitatea lor în apă este mai mare decît a hidrocarburilor saturate cu acelaşi număr de atomi de carbon.

Proprietăţi chimice. Comportarea chimică a alchinelor se caracterizează prin capacitatea lor de a da *reacţii de adiţie* şi *de polimerizare*, cum şi prin *formarea de derivaţi metalici*. O parte din reacţii sînt cunoscute ca fiind numai ale acetilenei. De altfel chimia acetilenei este mult mai studiată decît a omologilor săi, deoarece sintezele acetilenei au dobîndit în ultimul timp o aplicaţie industrială mult răspîndită.

I. *A d i ţ i a   l a   a l c h i n e* se efectuează mai uşor decît la alchene datorită existenţei celor două legături π în moleculă. Sintezele industriale bazate pe o adiţie la acetilenă se numesc *vinilări*. La vinilare, tripla legătură din acetilenă se transformă într-o dublă legătură, adică rezultă o combinaţie care conţine grupa *vinil*, $CH_2=CH-$, conform ecuaţiei generale :

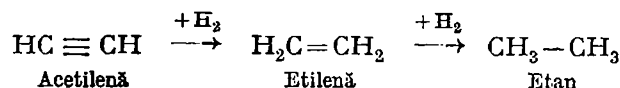


$$CH \equiv CH + H-X \rightarrow CH_2=CH-X$$

în care X poate fi un halogen, $-OH$, $-CN$, $-OR$ etc.

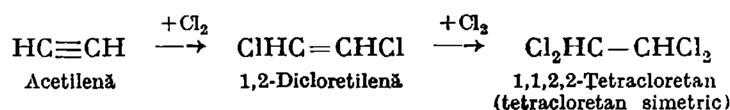
Dintre reacţiile de adiţie ale alchinelor, mai importante sînt următoarele :

1. *Hidrogenarea alchinelor*, în prezenţă de catalizatori, duce la formarea de alchene şi apoi de alcani :



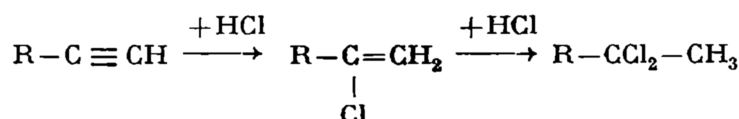
Cum de obicei hidrogenarea nu este totală, se obține un amestec de aceste hidrocarburi.

2. *Halogenarea alchinelor* se desfășoară în mod asemănător :

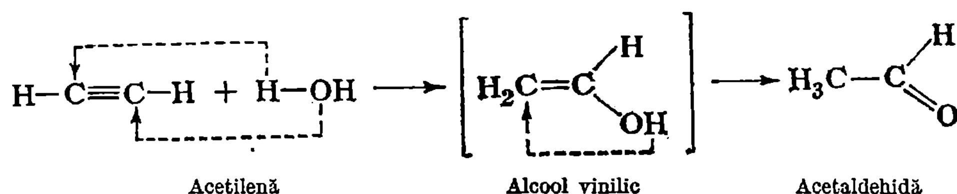


Prima etapă a reacției are loc cu mult mai energic decît a doua.

3. *Hidrohalogenarea* (*adiția hidracizilor*) se produce sub acțiunea catalitică a clorurii de mercur(II) după regula lui Markovnikov, adică halogenul hidracidului se fixează la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen. Se pot fixa chiar doi atomi de halogen la același atom de carbon :

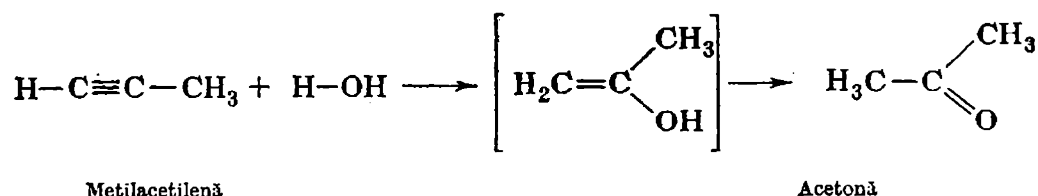


4. *Hidratarea* (*adiția apei*) se produce la temperatură de circa 300°C, în prezența sărurilor de mercur(II) formîndu-se un derivat carbonilic. În cazul acetilenei rezultă acetaldehidă. Intermediar, prin adiția apei la acetilenă, se formează alcool vinilic, un alcool nesaturat (*enol*), nestabil, care se izomerizează (prin transpoziția unui atom de hidrogen și deplasarea dublei legături), trecînd în acetaldehidă, stabilă :



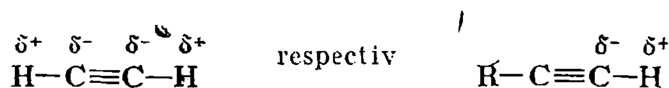
Reacția, descoperită de *M. G. Kucerov*, în 1881, reprezintă o metodă de preparare a acetaldehidei.

Aplicată la omologii superiori ai acetilenei, această reacție duce la formare de cetone. De exemplu, din metilacetilenă se obține *acetonă* :



5. *Oxidarea alchinelor*, cu agenți de oxidare, produce o rupere a moleculei în dreptul triplei legături, cu formarea a două molecule de acid. În condiții energice de oxidare, alchinele se aprind și ard.

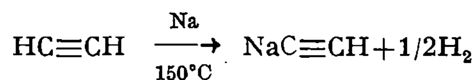
II. *Substituția* se poate efectua numai la un atom de hidrogen legat de un atom de carbon de la tripla legătură. Reactivitatea aceasta se datorește polarizării legăturii C—H:



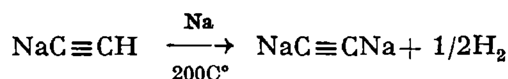
Distanța dintre cei doi atomi de carbon fiind mică datorită celor două legături π, adică datorită intrepătrunderii celor doi orbitali hibrizi *sp*, densitatea de electroni este mare între atomii de carbon, ceea ce duce la polarizarea legăturii.

Legătura C—H din alchine este mai acidă decît acea din alchene și alcani, adică protonul este cedat mai ușor.

1. *Formarea de acetiluri* este o importantă reacție de substituții a alchinelor și, în special, a acetilenei. Astfel, dacă se tratează acetilena cu sodiu sau potasiu, topit, metalul alcalin înlocuiește, după condițiile de reacție, unul sau doi atomi de hidrogen; combinația rezultată este o acetilură de sodiu, respectiv de potasiu:



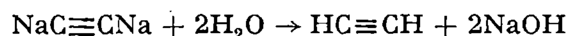
Monoacetilură de sodiu



Diacetilură de sodiu

iar hidrogenul se degajă (reacție similară tratării unui acid cu un metal).

Acetilurile au caracter ionic, ca și sărurile. La temperatură înaltă, cele ale metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase sînt stabile; cu apa, însă, hidrolizează cu ușurință cu regenerarea hidrocarburii inițiale:

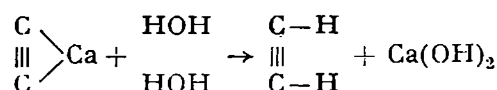


Sărurile unor metale ca: Cu, Ag, Hg, reacționează cu acetilena formînd acetilurile respective. Acestea nu hidrolizează și în stare uscată explodează la încălzire și lovire. Prin tratare cu acizi, acetilurile metalelor grele regenerează acetilena.

III. *Polimerizarea* se produce mult mai ușor la alchine decît la alchene, fie pe cale termică, fie catalitic.

ALCHINE MAI IMPORTANTE

Acetilena (*etina*), C_2H_2, nu se găsește liberă în natură. Ea se obține prin descompunerea carburilor metalice, îndeosebi prin *hidroliza carburii de calciu* (carbid), CaC_2, cu ajutorul apei (*F. Wöhler*, 1862):



În CaC_2, legătura Me—C este parțial covalentă, produsul putînd fi reprezentat și de forma Ca^{2+} C_2^{2-} (sare).

În laborator se folosește un vas cu gura largă, în care se introduce o cantitate de carbid, în granule; vasul se închide cu un dop de plută străbătut de coada unei pîlnii cu robinet și de un tub de culegere (fig. 52). Pîlnia se umple cu apă, robinetul ei fiind închis. Apoi, cu precauție, se deschide robinetul pentru ca apa să picure încet peste carbura de calciu. Acetilena degajată se culege sub apă.

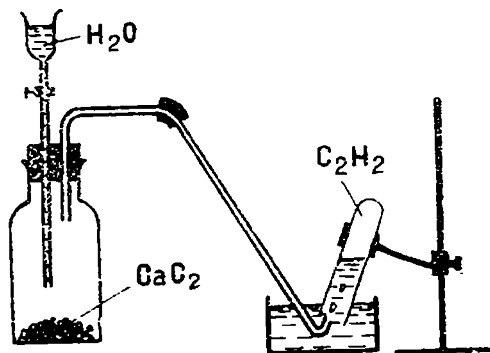
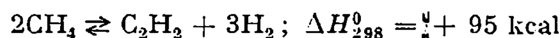


Fig. 52. Dispozitiv de laborator pentru prepararea acetilenei.

Industrial, obținerea acetilenei din carbid se poate efectua pe cale umedă sau pe cale uscată. În primul caz, lucrîndu-se cu exces mare de apă, hidroxidul de calciu rezultă sub formă de suspensie; în al doilea caz, lucrîndu-se cu un mic exces de apă, se obține hidroxid de calciu uscat, care poate fi valorificat.

Acetilena brută conține cantități variabile de impurități, mai ales hidrogen fosforat, hidrogen arseniat, hidrogen sulfurat, amoniac, provenite din varul și cărbunele folosite la prepararea carbidului; aceste impurități îi imprimă mirosul neplăcut.

Importanță practică are *prepararea acetilenei din metan*:



$$2CH_4 \rightleftarrows C_2H_2 + 3H_2;\ \Delta H^0_{298} = +95 \text{ kcal}$$

Operația se efectuează la temperaturi de circa 1 500°C.

După modul cum se realizează căldura necesară reacției de formare, se deosebesc trei procedee de obținere a acetilenei din metan:

— *procedeul cu cuptor regenerativ*, după care acetilena se formează într-un cuptor căptușit cu cărămidă refractară, căldura necesară reacției fiind obținută prin radiația termică a căptușelii care a înmagazinat căldura în prealabil, prin arderea unui gaz;

— *procedeul oxidării parțiale* (*incomplete*) *a metanului*, care constă în arderea metanului cu o cantitate insuficientă de oxigen, dînd căldura necesară formării acetilenei din restul de metan;

— *procedeul arcului electric*, (fig. 53), după care piroliza metanului se realizează cu căldura cedată de arcul electric produs între doi electrozi. Deoarece însă la temperaturi înalte acetilena se poate descompune, imediat după formare ea trebuie răcită brusc la 100°C.

Acetilena rezultată prin piroliză trebuie separată de restul gazelor cu care este amestecată şi apoi purificată, operaţii care se fac prin absorbţia sub presiune în apă sau într-un dizolvant selectiv (ca de exemplu N-metilpirolidona) [1]).

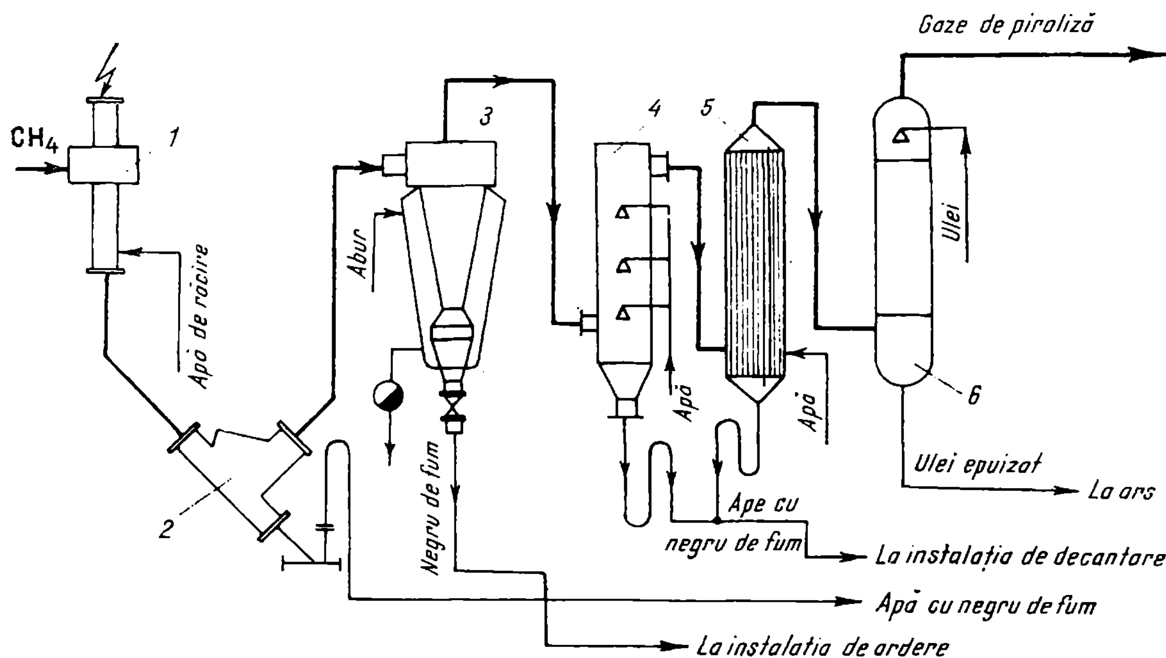


Fig. 53. Schema obţinerii acetilenei după procedeul cu arc electric :
1 — reactor cu arc electric ; 2 — separator ; 3 — ciclon ; 4 — turn de răcire ; 5 — filtru electric ; 6 — coloană de spălare cu ulei greu.

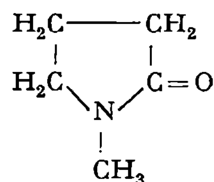
La noi în ţară, în ultimii ani s-au realizat instalaţii industriale pentru obţinerea acetilenei din metan, atît după procedeul cu arc electric, cît şi după procedeul oxidării parţiale.

Procedeul cu arc electric se aplică la instalaţiile de la Uzinele chimice Rîşnov (Braşov) ; acetilena separată din gazele de piroliză, prin metoda absorbţiei în apă sub presiune, este folosită la fabricarea acetaldehidei şi, mai departe, a acidului acetic şi a acetatului de vinil. La combinatul chimic Borzeşti, acetilena, separată prin absorbţie în N-metilpirolidonă, este folosită pentru obţinerea clorurii de vinil şi a tricloretilenei.

Procedeul oxidării parţiale se aplică la Uzina de fibre sintetice Săvineşti ; acetilena separată prin absorbţie în N-metilpirolidonă foloseşte la fabricarea acrilonitrului, din care se obţin apoi fibre poliacrilonitrilice. La combinatul chimic Craiova, acetilena separată din gazele de piroliză prin absorbţie în amoniac este destinată obţinerii acetatului de vinil şi butanolului.

---

[1]) N-Metilpirolidona este un compus heterociclic alcătuit dintr-un ciclu cu patru atomi de carbon şi un atom de azot (ciclu pirolidinic) grupa metil fiind legată de atomul de azot :



După o altă metodă, acetilena poate fi obținută o dată cu etilena, din hidrocarburi, printr-un *proces de piroliză la temperatură ridicată.*

Materia primă, — fracțiuni petroliere de ordinul lampantului-motorinei —, este supusă unei cracări termice, căldura necesară fiind obținută prin arderea în oxigen a unor combustibili gazoși sau lichizi. Materia primă este direct injectată în gazul de combustie; amestecul intră în zona de reacție, unde căldura necesară pentru formarea acetilenei și etilenei este transferată prin contact direct, cu un timp de reacție foarte scurt (0,002 secunde). În modul acesta se evită depuneri de cărbune (cocs, negru de fum). Hidrocarburile condensate sînt separate, iar gazul brut este comprimat (fig. 54).

Bioxidul de carbon și hidrogenul sulfurat eventual prezenți sînt îndepărtați cu ajutorul unui agent de absorbție. Gazul rămas este răcit și uscat, iar hidrocarburile C_3 și superioare incluse, sînt separate și recirculate.

În etapa următoare se produce separarea acetilenei prin absorbție cu un dizolvant de înaltă selectivitate, iar a etilenei printr-un proces de temperatură joasă. (Gazul rezidual, bogat în hidrogen, poate fi valorificat drept combustibil sau folosit pentru sinteza amoniacului sau metanolului.)

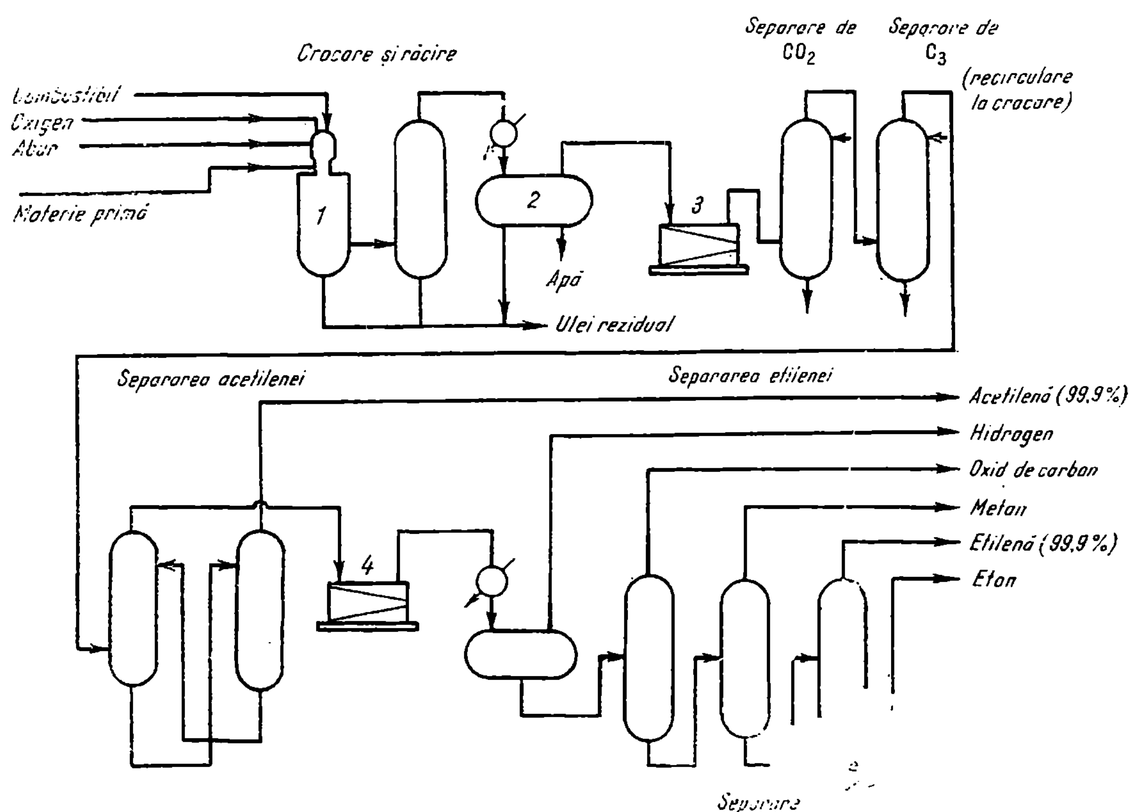
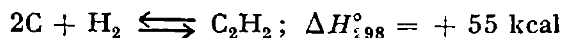


Fig. 54. Schema procesului de obținere a acetilenei și etilenei din hidrocarburi prin piroliză la temperatură înaltă (*Hocchst-Uhde Co.*):
1 — arzător; *2* — răcitor; *3*, *4* — compresoare.

Interesantă din punct de vedere teoretic și istoric este *sinteza acetilenei din elementele componente*:



$$2C + H_2 \rightleftarrows C_2H_2;\ \Delta H^\circ_{298} = +55\ \text{kcal}$$

realizată de *M. Berthelot*, în 1860, trecînd un curent de hidrogen printr-un arc electric produs între doi electrozi de cărbune. Cum temperatura ajunge pînă la 3 000°C, acetilena formată se descompune. De aceea viteza de trecere a hidrogenului prin arcul electric trebuie să fie foarte mare. Randamentul în acetilenă este însă foarte redus.

Acetilena se poate comprima în tuburi de oțel la circa 20 at. Cum, însă, acetilena comprimată explodează, tuburile în care se comprimă sînt umplute cu material poros îmbibat cu acetonă; aceasta dizolvă cantități mari de acetilenă, mai ales sub presiune. (1 l acetonă la 15 at dizolvă 375 l acetilenă, pe care o poate ceda cînd presiunea scade.) Un dizolvant foarte bun al acetilenei este dimetilsulfoxidul, $(CH_3)_2SO$, care are o volatilitate mai redusă și o putere de dizolvare pentru acetilenă cu circa 30% mai mare decît acetona.

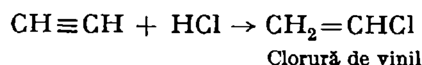
Acetilena este un gaz incolor (p.f. = −84°C). În stare pură are un miros particular, eterat. Este puțin solubilă în apă; solubilitatea crește cu presiunea. Ea este solubilă în alcool, eter și, mai ales, în acetonă.

Acetilena arde la presiune obișnuită cu o flacără foarte fumegîndă; în exces de aer flacăra este fierbinte, vie și mult mai luminoasă decît a alchenelor și alcanilor, ceea ce se explică prin conținutul mai mare în carbon al acetilenei față de etilenă și etan. La arderea completă, temperatura flăcării de acetilenă în oxigen poate ajunge peste 3 000°C, cea mai înaltă temperatură realizată în mod practic prin arderea unui gaz.

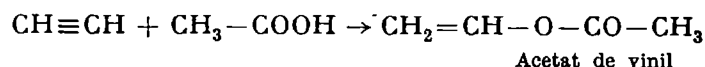
Căldura de ardere deosebit de mare a acetilenei, 313 kcal/mol, se explică prin faptul că formarea acetilenei din elemente este o reacție puternic endotermă ($\Delta H^\circ_{298} = +55$ kcal/mol).

În amestec *cu aer* sau *cu oxigen*, acetilena formează amestecuri explozive (limitele de explozie sînt foarte largi: 30−77% acetilenă în aer).

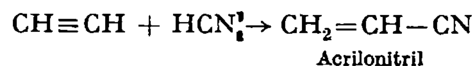
Prin *hidrogenarea* catalitică a acetilenei se obține etilenă, respectiv etan. *Halogenarea* ei duce la derivați dihalogenați ai etilenei și, mai departe, la derivați tetrahalogenați ai etanului. Acetilena se combină și cu *acizii halogenați*; cu acidul clorhidric, folosind drept catalizator $HgCl_2$, formează clorura de vinil, $CH_2{=}CHCl$:


$$CH{\equiv}CH + HCl \rightarrow CH_2{=}CHCl$$
Clorură de vinil

În mod similar se combină cu *acidul acetic* formînd acetatul de vinil:

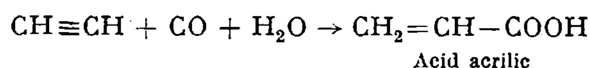

$$CH{\equiv}CH + CH_3{-}COOH \rightarrow CH_2{=}CH{-}O{-}CO{-}CH_3$$
Acetat de vinil

Cu *acidul cianhidric* formează acrilonitril:


$$CH{\equiv}CH + HCN \rightarrow CH_2{=}CH{-}CN$$
Acrilonitril

Produșii vinilici sînt monomeri importanți pentru obținerea unor materiale plastice.

Prin combinarea acetilenei cu *oxidul de carbon* (*carbonilarea acetilenei*), în mediu apos, se obține acidul acrilic :

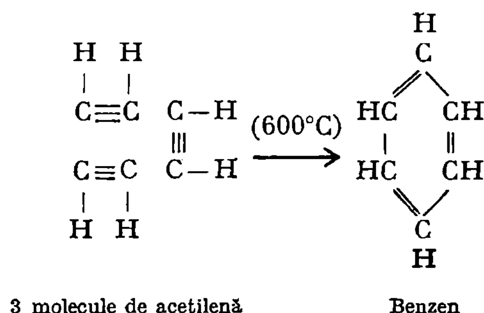


care, fiind derivat vinilic, se polimerizează cu ușurință.

Prin *adiția apei* la acetilenă rezultă acetaldehidă.

Prin *oxidarea* acetilenei cu permanganat de potasiu se obțin acizii formic și oxalic.

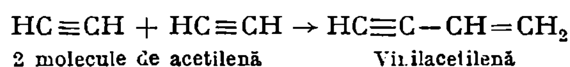
Polimerizarea acetilenei se poate realiza fie termic, fie catalitic. Astfel, dacă se trece acetilena printr-un tub încălzit la 600—800°C, din trei molecule de acetilenă rezultă benzen, C_6H_6, (*M. Berthelot*, 1866) :



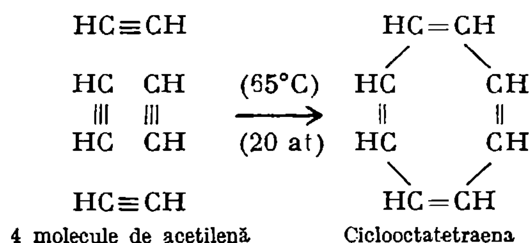
3 molecule de acetilenă Benzen

Randamentul în benzen este redus. (Restul sînt diferite hidrocarburi aromatice rezultate concomitent.)

În prezență de clorură de cupru (I) și clorură de amoniu, acetilena se dimerizează formînd o hidrocarbură nesaturată liniară, vinil acetilena (*J. A. Nieuwland*, 1931) :



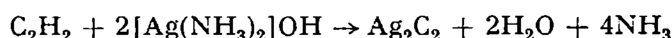
Sub acțiunea catalitică a cianurii de nichel, la circa 65°C și 20 at, are loc tetramerizarea acetilenei cu formare de ciclooctatetraena (*W. Reppe*, 1945) :



4 molecule de acetilenă Ciclooctatetraena

În prezența cuprului metalic fin divizat, la 200—300°C, acetilena se polimerizează trecînd în *cupren*, $(CH)_n$, un polimer de culoare galbenă, insolubil în dizolvanți obișnuiți și cu o slabă conductibilitate termică și electrică.

Pentru obținerea acetilurilor metalelor grele se introduce acetilena într-o soluție amoniacală de clorură de cupru sau într-o soluție amoniacală de azotat de argint, cînd se obține acetilura de cupru, Cu_2C_2, un precipitat roșu, respectiv acetilura de argint, Ag_2C_2, un precipitat gălbui ambele substanțe explozive :



$$C_2H_2 + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow Ag_2C_2 + 2H_2O + 4NH_3$$

Cea mai importantă acetilură este însă acetilura de calciu, CaC_2, (carbidul).

Reacțiile de precipitare a acetilurii de cupru, respectiv de argint, folosesc la identificarea acetilenei.

Întrebuințările acetilenei sînt numeroase (fig. 55). Mai demult era folosită drept gaz de iluminat. Astăzi se folosește în cantitate mare pentru sudura metalelor (sudură autogenă).

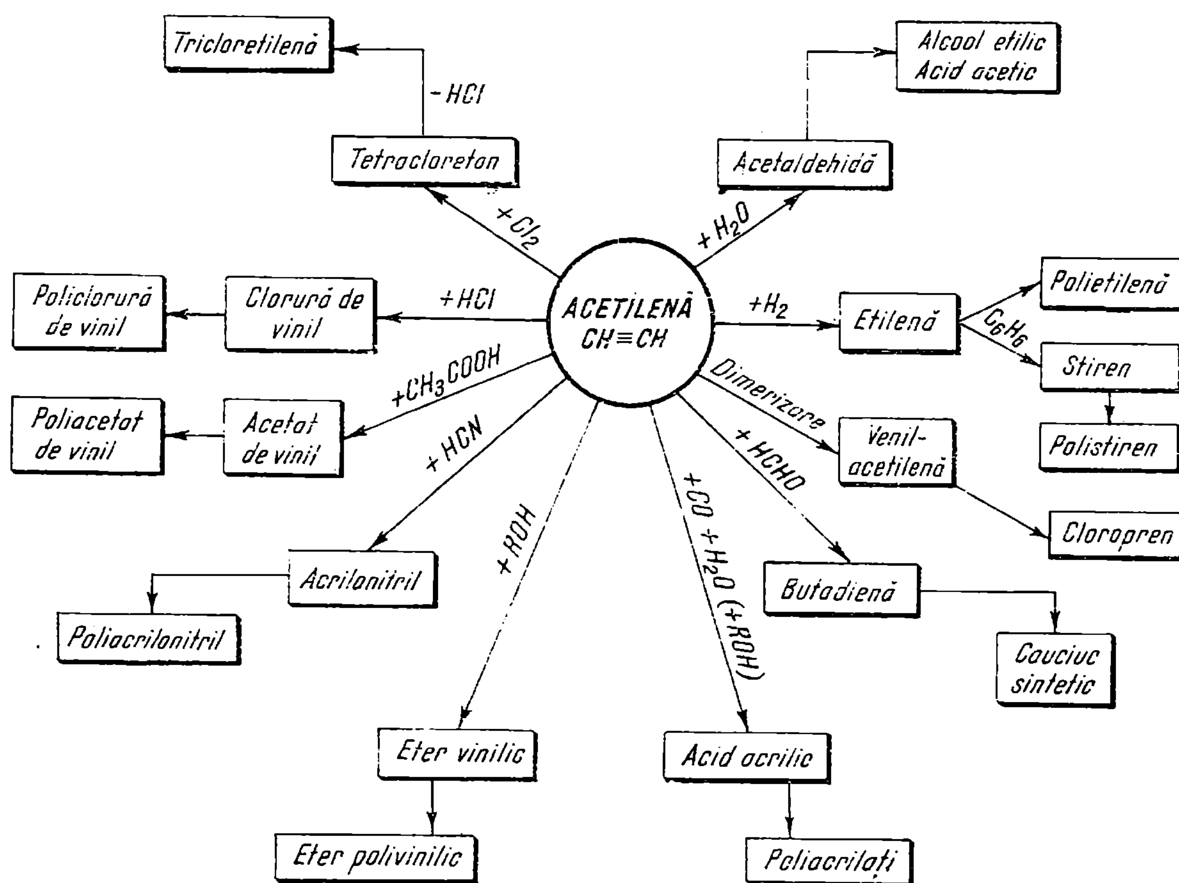


Fig. 55. Produse obținute din acetilenă.

Deosebită importanță are însă acetilena ca materie primă pentru un număr considerabil de produse obținute prin sinteză. (Din producția mondială de acetilenă, 85% este folosită pentru chimizare.)

Prin hidratarea acetilenei se formează acetaldehidă, care, la rîndul ei, poate fi transformată prin polimerizare, în paraaldehidă, sau, prin oxidare, în acid acetic şi, mai departe, în acetonă; prin reducerea acetaldehidei, se obţine alcool etilic.

Acetilena serveşte de asemenea ca materie primă pentru obţinerea unor derivaţi cloruraţi ai etilenei sau etanului. Tetracloretanul, $CHCl_2-CHCl_2$, şi tricloretilena, $CHCl=CCl_2$, sînt foarte buni dizolvanţi ai grăsimilor, prezentînd şi avantajul că nu sînt inflamabili. Produsul rezultat prin dimerizarea acetilenei, vinilacetilena, $CH\equiv C-CH=CH_2$, cum şi produsul obţinut din aceasta prin adiţia acidului clorhidric, cloroprenul, $CH_2=CCl-CH=CH_2$, sînt monomeri ai unor importante materiale plastice şi ai cauciucului sintetic.

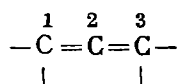
Prin tratarea acetilenei cu clorură de arsen(III), $AsCl_3$, în prezenţa unui catalizator ($AlCl_3$), se obţine clorvinildiclorarsina, $CHCl=CH-AsCl_2$, produs cunoscut sub numele de *lewisită*, care, pentru acţiunea lui vezicantă, iritantă şi toxică, a fost utilizat drept gaz de luptă, în primul război mondial.

HIDROCARBURI NESATURATE ACICLICE CU DOUĂ DUBLE LEGĂTURI (ALCADIENE)

Hidrocarburile nesaturate aciclice cu două duble legături se numesc *alcadiene* sau *diene*.

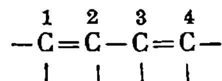
Structură. După poziţia dublelor legături în catenă se deosebesc trei categorii de diene:

— *diene cu duble legături cumulate*, cînd cele două duble legături pornesc de la acelaşi atom de carbon, legînd trei atomi de carbon consecutivi:



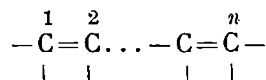
Un exemplu de hidrocarbură cu duble legături cumulate este propandiena, $CH_2=C=CH_2$, numită şi *alenă*;

— *diene cu duble legături conjugate*, cînd cele două duble legături sînt despărţite între ele printr-o legătură simplă:



Un exemplu de hidrocarbură cu duble legături conjugate este 1,3-butandiena, $CH_2=CH-CH=CH_2$, numită și *butadienă*;

— *diene cu duble legături izolate* sau *disjuncte*, cînd cele două duble legături sînt mai îndepărtate între ele decît în cazul precedent :



Un exemplu de hidrocarbură cu duble legături izolate este 1,4-pentadiena, $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$.

Alcadienele pot avea mai mulți izomeri, care se deosebesc după pozițiile dublelor legături. De exemplu, 1,3-butadiena, $CH_2=CH-CH=CH_2$, care are dublele legături conjugate, este izomeră cu 1,2-butadiena, $CH_2=C=CH-CH_3$, care are dublele legături cumulate. Cele mai importante alcadiene sînt cele cu legături conjugate, și anume butadiena și derivații ei, 2-metil-1,3-butadiena (izoprenul) și 2,3-dimetil-1,3-butadiena.

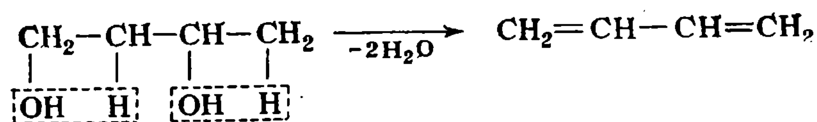
După cum s-a arătat (v. „Duble legături conjugate"), la butadienă distanța interatomică C_2-C_3 este mai mică decît distanța interatomică C—C din alcani, iar distanțele interatomice C_1-C_2 și C_3-C_4 sînt mai mari decît dublele legături C=C din alchene.

Nomenclatură. Numele hidrocarburilor cu două duble legături este terminat în *dienă*, iar locul celor două duble legături este indicat prin poziția (numerele) atomilo de carbon respectivi.

Formulă generală. Din cauza celor două duble legături din moleculă, alcadienele au cu patru atomi de hidrogen mai puțin decît alcanii cu același număr de atomi de carbon. Deci, formula generală a acestei serii omologe este C_nH_{2n-2}.

Prin urmare, alcadienele sînt izomere cu alchinele.

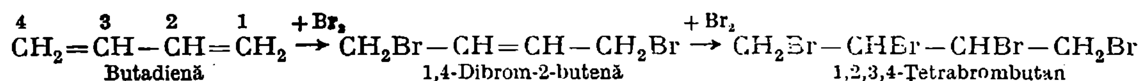
Metode de preparare. Metoda generală pentru prepararea hidrocarburilor cu duble legături conjugate este deshidratarea alcoolilor cu două grupe -OH (a diolilor). Astfel, prin deshidratarea 1,3-butandiolului se obține butadienă :



Deshidratarea se realizează pe cale catalitică.

Proprietăți. Hidrocarburile aciclice cu două duble legături conjugate au un caracter nesaturat pronunțat; ele dau reacții de adiție. Cele două duble legături nu reacționează însă fiecare în parte ca dubla legătură a alchenelor, ci într-un mod special.

1. *Adiția bromului* la diene conjugate se face în pozițiile 1,4. Ca urmare, la butadienă apare o dublă legătură între al doilea și al treilea atom de carbon și rezultă 1,4-dibrom-2-butenă. La această dublă legătură centrală se mai poate adiționa încă o moleculă de brom, obținîndu-se tetrabrombutan :

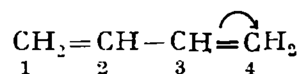


Adiția bromului la atomii marginali ai sistemului conjugat este o reacție ionică.

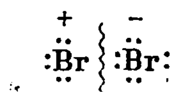
În afară de adiția în pozițiile 1, 4, adiția bromului se poate produce și în pozițiile 1,2.

Adiția bromului la o moleculă de butadienă se face după un mecanism electrofil (v. ,,Tipuri de reacții organice"). După cum s-a arătat (v. ,,Sisteme conjugate"), în moleculele substanțelor care posedă duble legături poate avea loc o deplasare parțială a electronilor dublei legături. Această deplasare de electroni statică, — efect mezomer, M sau (E_s) —, poate fi amplificată sub influența unui reactant. În cursul unei reacții chimice, sub influența reactantului, perechea de electroni ai dublei legături se poate deplasa total, astfel încît să aparțină cu totul unuia din atomii dublei legături; acesta capătă astfel o sarcină negativă, celălalt atom dobîndind o sarcină pozitivă; s-a produs o deplasare de electroni dinamică, — un efect electromer, E sau (E_d).

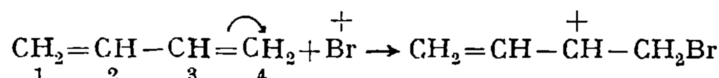
Deplasările de electroni devin mult mai pronunțate în moleculele care conțin duble legături conjugate. Astfel, în cazul reacției butadienă și brom, sub influența bromului, — reactant electrofil —, deplasarea electronilor din molecula butadienei este atît de accentuată încît la o margine a sistemului densitatea de electroni devine foarte mare :



și se poate adiționa un ion pozitiv de brom. Aceasta provine de la ruperea moleculei de brom într-un ion de brom cu șase electroni (pozitiv) și un ion de brom cu opt electroni (negativ) :

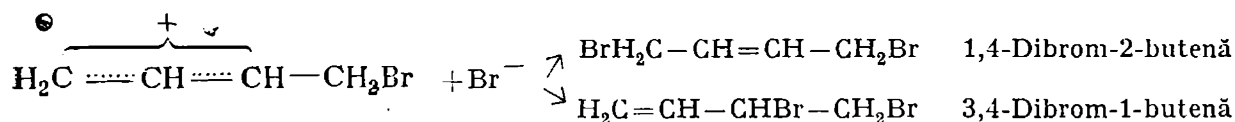


După adiția ionului pozitiv de brom la atomul de carbon marginal (poziția 4), atomul de carbon învecinat (poziția 3), rămîne sărăcit în electroni; se formează un carbocation :



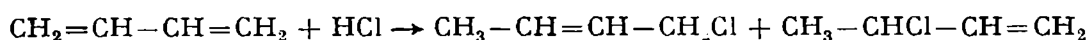
În acest caz, electronii π ai dublei legături C=C tind să se repartizeze și în spațiul sărăcit în electroni, formînd un orbital molecular extins peste cei trei atomi de carbon.

Anionul de brom se poate adiționa la fiecare din cele două capete ale ionului extins, adică rezultă fie 1,4-dibrom-2-butena, fie 3,4-dibrom-1-butena :

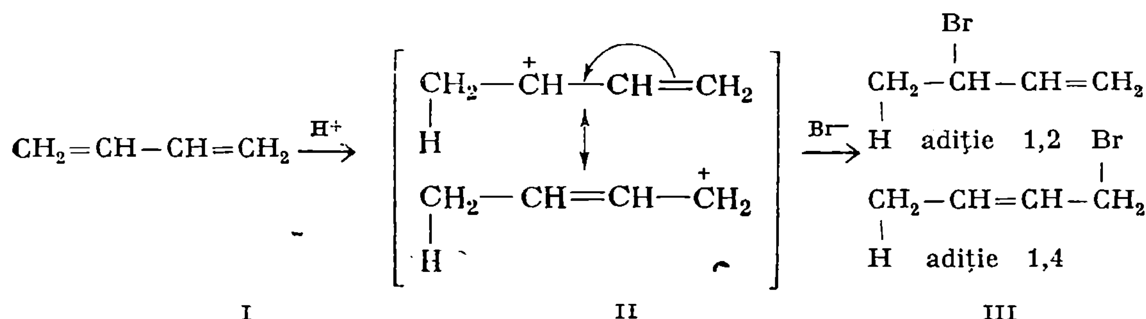


Aceste două produse de adiție sînt într-un echilibru.

2. *Adiția hidracizilor* la butadienă se produce în mod asemănător. Astfel, din reacția dintre butadienă și acid clorhidric rezultă două produse : un produs de adiție în pozițiile 1,4 și un produs de adiție în pozițiile 1,2 :



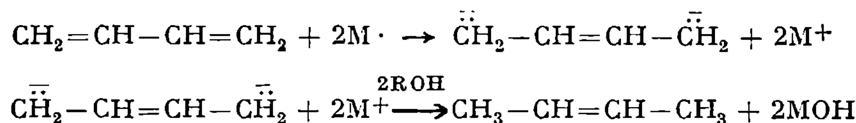
Proporția relativă de adiție 1,4 sau de adiție 1,2 este determinată de vitezele relative de transformare a cationului (II) în unul sau altul din produsele (III), cum și prin stabilitatea relativă ale acestora :



La temperaturi scăzute și în dizolvanți nepolari se produce mai mult adiția 1,2, pe cînd la temperaturi ridicate și în dizolvanți polari, adiția are loc preferențial în 1,4. (Energia de activare la adiția 1,4 este mai mare decît în cazul adiției 1,2.)

3. *Hidrogenarea dienelor* cu duble legături conjugate se poate face cu hidrogen activ (obținut, de exemplu, din sodiu și alcool) . În acest caz, adiția hidrogenului se face în pozițiile 1,4.

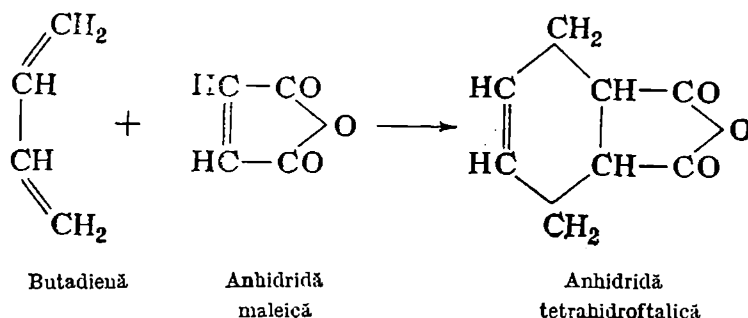
Hidrogenarea se efectuează după următorul mecanism : Metalul cedează doi electroni dienei, transformînd-o într-un dianion, care apoi se combină cu doi protoni cedați de alcool :



(Cu hidrogen molecular, adiția se face în alte poziții.)

4. *Sintezele dien* (*O. Diels* și *K. Alder*, 1928) sînt de asemenea reacții de adiție în pozițiile 1,4. O dienă se unește cu un compus care conține o dublă legătură reactivă (*o filodienă*) formînd un ciclu de șase atomi de

carbon cu o dublă legătură în pozițiile 2,3 ale dienei. Un exemplu caracteristic de sinteză dien este reacția butadienei cu anhidrida maleică:



Realizarea acestei reacții necesită atît prezența unor substituenți donori de electroni în dienă cît și prezența unor substituenți acceptori de electroni în filodienă.

Rol de dienă pot avea unii derivați ai butadienei, ciclopentadiena, ciclohexadiena (v. „Hidrocarburi nesaturate ciclice cu două duble legături") etc. Drept filodiene pot funcționa : acroleina, acidul acrilic și unii derivați ai săi, chinone etc.

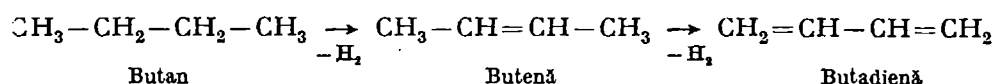
Sintezele dien sînt reacții atît de specifice pentru hidrocarburile cu duble legături conjugate, încît folosesc la identificarea acestora.

5. *Polimerizarea* este o reacție caracteristică și pentru hidrocarburile nesaturate cu duble legături conjugate. În anumite condiții, aceste hidrocarburi pot forma polimeri, mase asemănătoare cauciucului. Există procedee industriale de fabricare a unor varietăți de cauciuc sintetic, folosind drept materie primă butadiena, 2-metilbutadiena (izoprenul), 2,3-dimetilbutadiena, 2-clorbutadiena (cloroprenul) etc.

ALCADIENE MAI IMPORTANTE

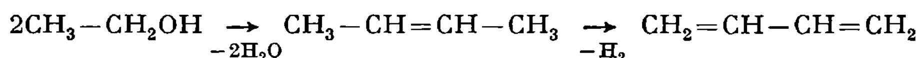
Butadiena, C_4H_6, este primul termen al seriei alcadienelor conjugate. Se mai numește și *divinil.* Ea se găsește în gazele de cracare ale produselor petroliere, fiind provenită din piroliza hidrocarburilor la temperatură înaltă.

Se poate obține și direct prin dehidrogenarea n-butenelor sau a n-butanului, la 650°C, în prezența unui catalizator de trioxid de crom :



Această metodă se aplică industrial. În acest scop se folosește fracțiunea butan-butene din gazele de cracare a petrolului, care este supusă dehidrogenării catalitice.

Metoda de preparare a butadienei prin deshidratarea catalitică a 1,3-butandiolului este aplicabilă de asemenea și pe scară industrială, ca și metoda preparării butadienei din alcool etilic (*S. V. Lebedev*, 1927). În acest scop, alcoolul etilic este trecut, la 400°C, peste oxid de aluminiu (catalizator de deshidratare) și oxid de zinc (catalizator de dehidrogenare) :



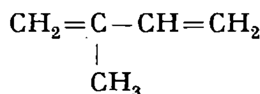
$$2CH_3-CH_2OH \xrightarrow[-2H_2O]{} CH_3-CH=CH-CH_3 \xrightarrow[-H_2]{} CH_2=CH-CH=CH_2$$

Randamentul în butadienă este bun, însă folosirea alcoolului etilic ca materie primă este neeconomică.

Butadiena se poate obține și din acetilenă, prin diferite metode, de exemplu din acetilenă și formaldehidă.

Butadiena este un gaz care se lichefiază la —4,7°C. Sub acțiunea sodiului se polimerizează producînd un cauciuc sintetic (tip *buna*). Ea se poate copolimeriza, de exemplu cu acrilonitril, formînd o altă varietate de cauciuc sintetic (tip *perbunan*).

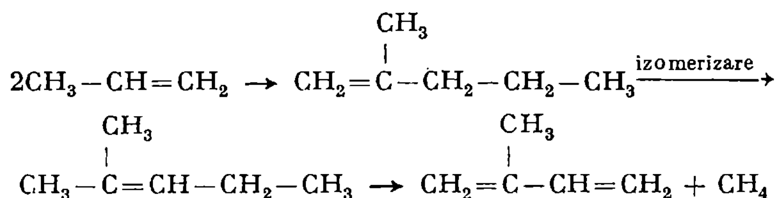
Izoprenul, adică 2-metilbutadiena :



$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2$$

rezultă la distilarea uscată a cauciucului natural. Industrial, se poate obține din fracțiunea izopentan-izopentenă din gazele de cracare a țițeiului, prin dehidrogenare pe catalizator de Cr_2O_3 și Al_2O_3.

Printre diferitele procedee de fabricație a izoprenului se menționează descompunerea termică (demetanarea) a dimerului propenei, care permite obținerea unui izopren de puritate înaltă adecvat polimerizării :

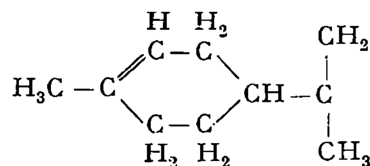


$$2CH_3-CH=CH_2 \rightarrow CH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{\text{izomerizare}}$$

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH=CH_2 + CH_4$$

În procedeul ilustrat în fig. 56, propena comprimată, amestecată cu catalizator (tripropilaluminiu), este încălzită și apoi trecută în reactor. Produsul de reacție trece într-o coloană, unde catalizatorul este evacuat prin partea inferioară a coloanei și recirculat, iar prin partea superioară este evacuat un amestec de 2-metil-1-pentenă, propenă și hidrocarburi ușoare, care este supus distilării în vederea separării 2-metil-1-pentenei. Aceasta este apoi încălzită și izomerizată pe cale catalitică în 2-metil-2-pentenă, care, la rîndul ei, amestecată cu abur supraîncălzit, este supusă reacției catalitice. Produsul de reacție este demetanizat ; hidrocarburile ușoare sînt îndepărtate, iar izoprenul separat este purificat printr-o distilare finală.

Izoprenul este un lichid foarte volatil, care fierbe la 34°C. Prin încălzirea vaporilor lui la 280°C, el se dimerizează trecînd în dipentenă, $C_{10}H_{16}$:



Această reacție este reversibilă: prin piroliza dipentenei se formează izopren.

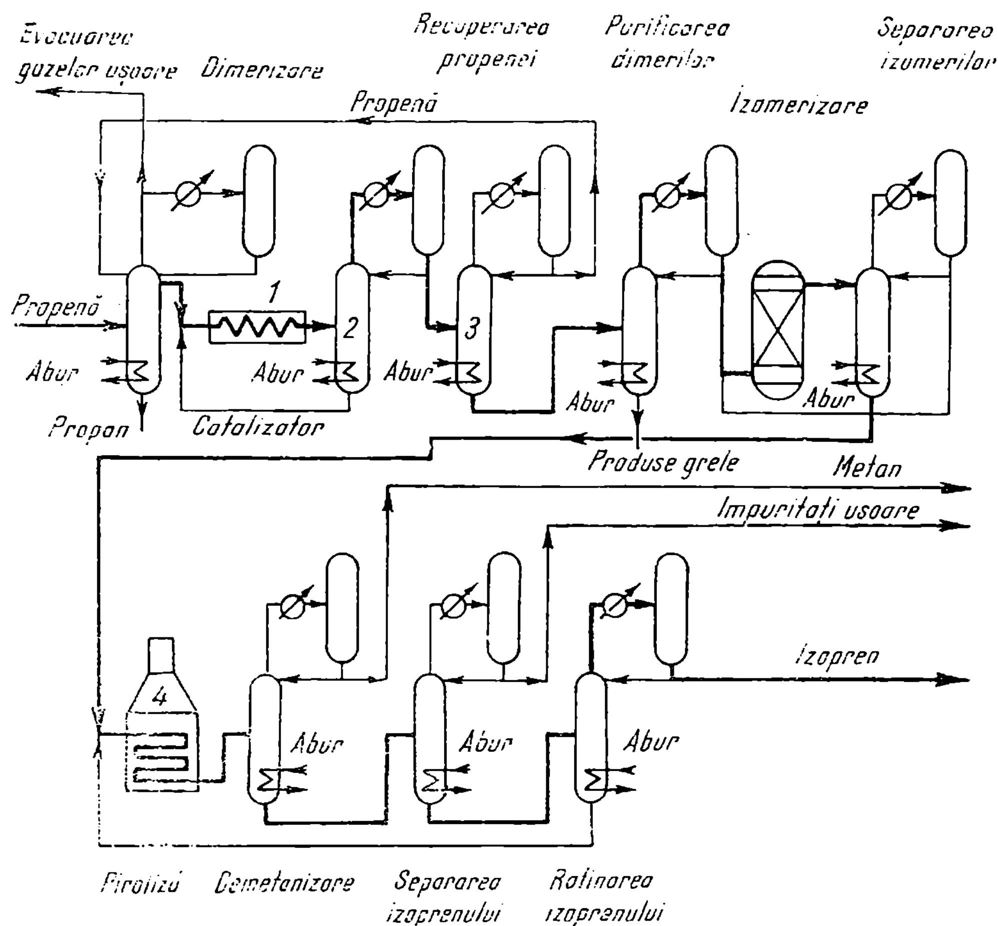


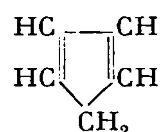
Fig. 56. Schema procesului pentru obținerea izoprenului de înaltă puritate (*The Goodyear Tire and Rubber Co*) :

1 — reactor de cataliză; 2 — coloană de separare; 3 — coloană de distilare; 4 — cuptor de piroliză.

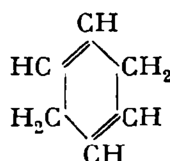
Izoprenul se poate polimeriza și în molecule mai mari, cu proprietăți asemănătoare cauciucului natural (v. „Cauciucul").

HIDROCARBURI NESATURATE CICLICE CU DOUĂ DUBLE LEGĂTURI (CICLOALCADIENE)

Hidrocarburile nesaturate ciclice cu două duble legături au compoziția elementară corespunzătoare formulei C_nH_{2n-4}. Dintre ele, cele mai importante sînt cele cu cinci și șase atomi de carbon :



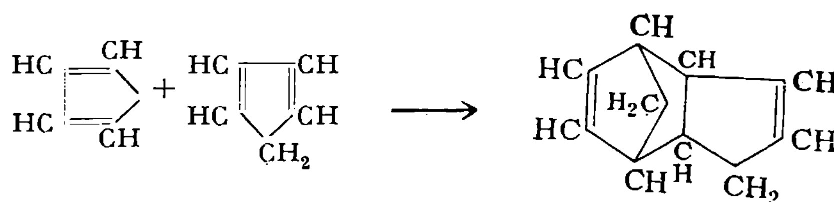
Ciclopentadienă



Ciclohexadienă

Metodele generale de preparare a cicloalcadienelor sînt analoge celor a alcadienelor : deshidratarea diolilor ciclici sau eliminarea a două molecule de hidracid din derivații dihalogenați. De asemenea este similară și comportarea cicloalcadienelor față de halogeni, acizi halogenați etc.

Alcadienele participă cu ușurință la sinteze dien formînd molecule cu structuri ciclice și o punte. Rol de filodienă poate avea chiar o altă moleculă de alcadienă. În modul acesta din pentadienă rezultă diciclopentadiena :

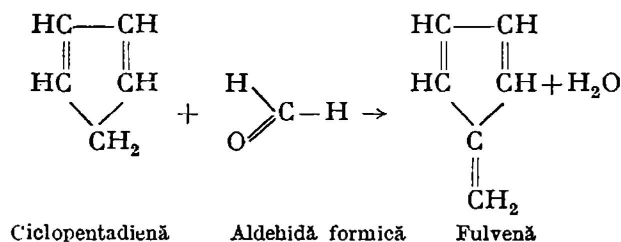


2 molecule de pentadienă — Diciclopentadienă

Ciclopendadiena, C_5H_6, se găsește ca dimer în gudroanele cărbunilor de pămînt. Monomerul se obține prin distilare; el se polimerizează cu multă ușurință. Este un lichid ce fierbe la 41°C ; are miros puternic.

Din cauza celor două duble legături conjugate, ciclopentadiena dă cu ușurință reacții de adiție. Grupa metilen, CH_2, din ciclu se deosebește de grupele CH_2 din moleculele hidrocarburilor saturate obișnuite, prin faptul că este deosebit de reactivă; este un *metilen activ*. Astfel, prin tratarea ciclopentadienei cu sodiu sau potasiu, se înlocuiește unul din atomii de hidrogen cu un atom de metal. De asemenea, ciclopentadiena

reacţionează cu aldehide şi cetone; se elimină o moleculă de apă şi se obţin *fulvene*:



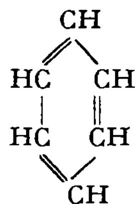
Acestea sînt hidrocarburi foarte nesaturate şi colorate de la galben pînă la roşu.

HIDROCARBURI AROMATICE

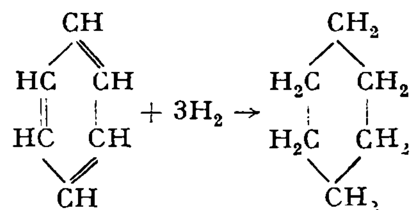
Hidrocarburile aromatice conţin în molecula lor unul sau mai multe cicluri alcătuite din şase atomi de carbon.

Cea mai simplă hidrocarbură aromatică, benzenul, are molecula alcătuită dintr-un singur asemenea ciclu; formula ei este C_6H_6.

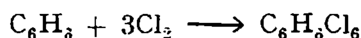
Reprezentarea benzenului printr-un ciclu de şase atomi de carbon cu trei duble legături conjugate a fost propusă, în 1865, de *Kekulé*:



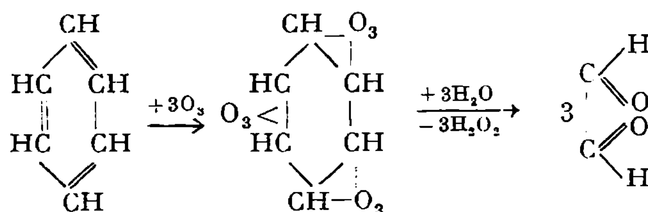
În sprijinul acestei reprezentări vin unele proprietăţi ale benzenului. Astfel, în condiţii speciale (în prezenţă de catalizator), benzenul poate fi hidrogenat dînd ciclohexan:



Tot aşa, sub influenţa luminii, clorul sau bromul se adiţionează la molecula benzenului dînd hexaclorciclohexan, respectiv hexabromciclohexan:


$$C_6H_6 + 3Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6$$

Cu ozonul, benzenul dă o triozonidă care, prin descompunere cu apa, trece în glioxal:

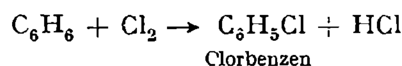


Aceste reacții de adiție dovedesc următoarele:

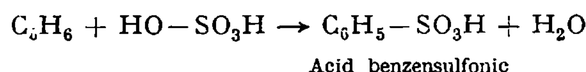
— benzenul are un ciclu de șase atomi de carbon;

— în ciclu există trei duble legături.

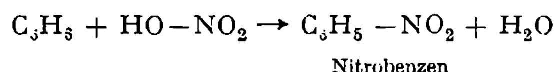
Reacțiile de adiție la benzen au loc însă numai în condiții speciale; în mod obișnuit, benzenul dă de preferință reacții de substituție, ca de exemplu cu halogenii:



cu acid sulfuric:



sau cu acid azotic (în prezență de H_2SO_4):

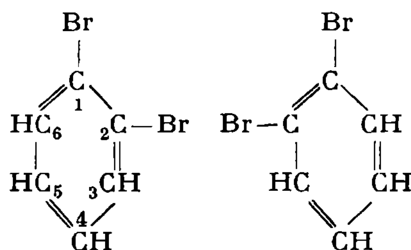


Formarea cu ușurință a produselor de substituție este o dovadă că la benzen nu predomină caracterul nesaturat întîlnit la hidrocarburile cu duble legături conjugate, ci, dimpotrivă, benzenul are un caracter saturat, pronunțat. Această comportare nu este însă în concordanță cu formula de structură a lui Kekulé, la care există trei duble legături conjugate.

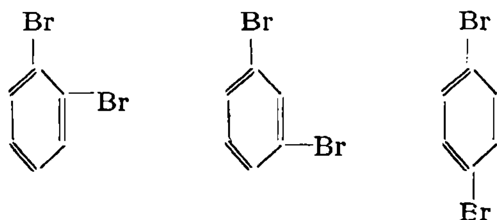
O altă critică care se mai aduce acestei formule este că ea prevede existența mai multor izomeri decît sînt în realitate.

Dacă se consideră înlocuiți, doi atomi de hidrogen din molecula benzenului, cu atomi de brom, atunci, conform formulării lui Kekulé, ar trebui să existe doi izomeri care conțin atomii de brom legați la doi atomi de carbon vecini (în pozițiile 1, 2 și 1,6), la unul, cei doi atomi de carbon

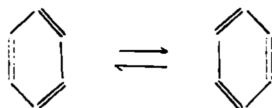
fiind despărțiți printr-o legătură dublă și la celălalt, printr-o legătură simplă:



În realitate, asemenea izomeri datoriți exclusiv poziției dublei legături nu se cunosc; există însă trei izomeri ai dibrombenzenului datoriți substituției bromului la diferite poziții ale ciclului. Ei au puncte de fierbere foarte diferite. La unul din acești izomeri (cu p.t. = 1,8°C), cei doi atomi de brom sînt legați de atomii de carbon vecini; la al doilea izomer (cu p.t. = —7°C), atomii de brom sînt legați de doi atomi de carbon între care există o grupă CH cu atomul de hidrogen nesubstituit; la al treilea izomer (cu p.t. = +87°C), atomii de brom sînt legați de doi atomi de carbon despărțiți prin două grupe CH cu atomii de hidrogen nesubstituiți. De aici s-a tras concluzia că pozițiile 1,2 și 1,6 sînt echivalente între ele, după cum și pozițiile 1,3 și 1,5 sînt echivalente:



Kekulé a încercat să explice necorespondența între numărul izomerilor derivaților disubstituiți ai benzenului rezultați din formula lui și cei existenți în realitate, emițînd ipoteza că în moleculă dublele legături nu ocupă locuri fixe, ci își schimbă locul cu legăturile simple, adică se deplasează, „oscilează":



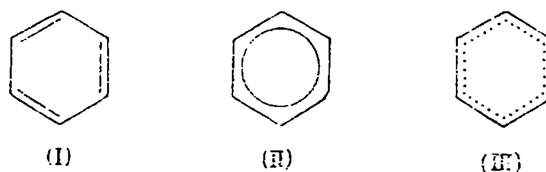
Numeroase fapte experimentale au dovedit însă că în molecula benzenului toate legăturile sînt echivalente între ele și deci nu sînt trei legături simple și trei legături duble.

Întrucît formula lui Kekulé nu exprimă echivalența legăturilor C—C din molecula benzenului și nici proprietatea importantă a benzenului de a da privilegiat reacții de substituție și nu reacții de adiție, așa cum arată

dublele legături din formulă, unii cercetători au căutat să explice structura benzenului prin alte diferite tipuri de reprezentări, care să reflecte proprietăți caracteristice ale benzenului.

Structura benzenului este interpretată de mecanica cuantică prin cele două căi aproximative de calcul: prin *metoda orbitalilor moleculari* și prin *metoda legăturilor de valență* (v. Duble legături conjugate").

Pînă astăzi se folosește în literatura chimică ca simbol pentru benzen ciclul lui Kekulé. Pentru simplificare se poate scrie însă numai ciclul cu duble legături și nu întreaga formulă (1); uneori se renunță și la această notare și se simbolizează sistemul de legături aromatic printr-un cerc într-un hexagon (II), sau prin două hexagoane concentrice, cel interior fiind punctat (III):



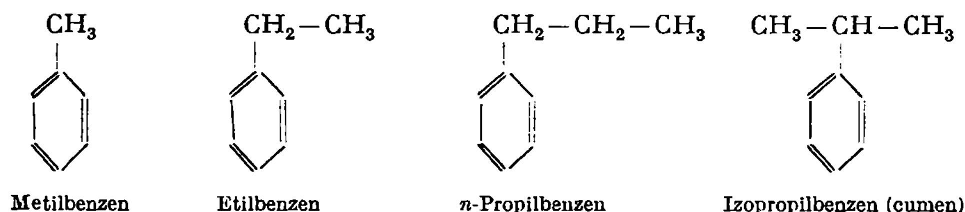
Aceste două din urmă formulări exprimă mai bine echivalența legăturilor C—C din ciclul aromatic; la formularea (III) se simbolizează mai elocvent caracterul de legături intermediară între simpla și dubla legătură (o legătură $\sigma+1/2$ legătură π), a legăturii C—C din ciclul aromatic.

După cum s-a arătat (v. „Sisteme conjugate"), sub influența unui reactant, se poate produce însă o deplasare de electroni în molecula aromatică și aceasta să capete una din structurile limită.

HIDROCARBURI AROMATICE MONONUCLEARE

Hidrocarburile aromatice au numele generic de *arene*. Ele pot avea molecula formată dintr-un singur ciclu, cînd sînt *mononucleare*, sau din mai multe cicluri benzenice, cînd sînt *polinucleare*.

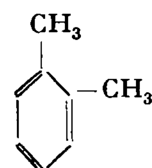
Structură și nomenclatură. La hidrocarburile mononucleare, capul seriei este benzenul, C_6H_6. Omologii superiori ai benzenului sînt: *metilbenzenul*, cunoscut sub numele de *toluen* (care rezultă prin înlocuirea unui atom de hidrogen din molecula benzenului cu radicalul $-CH_3$), *etilbenzenul*, *n-propilbenzenul*, *izopropilbenzenul* (*cumen*) etc.:



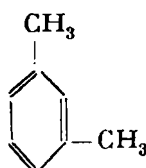
Benzenul și omologii săi sînt materii prime importante pentru diferite sinteze industriale (coloranți, medicamente, compuși macromoleculari, etc.)

Avînd în vedere că în benzen toate grupele CH sînt echivalente, nu poate exista decît un singur derivat monosubstituit.

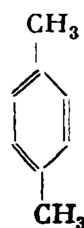
Dacă în nucleul benzenic se substituie doi atomi de hidrogen, atunci apar trei izomeri de poziție, respectiv, *orto*-, *meta*-, și *para*- (sau prescurtat *o*-, *m*-, *p*-), pentru pozițiile 1,2-, 1,3-, și 1,4-. Astfel, la dimetilbenzen, denumit curent *xilen*, cei trei izomeri de poziție sînt : 1,2-dimetilbenzen ; 1,3-dimetilbenzen, 1,4-dimetilbenzen, adică *orto*-xilen ; *meta*-xilen ; *para*-xilen :



o-Xilen

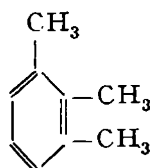


m-Xilen

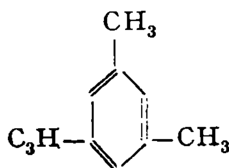


p-Xilen

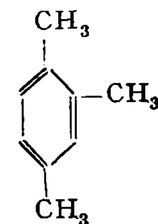
Prin substituție în nucleul benzenic a trei atomi de hidrogen pot apare de asemenea trei compuși izomeri de substituție. Acești trei derivați se notează, respectiv, *vicinal* (prescurtat *vic.*), *simetric* (prescurtat *sim.*) și *asimetric* (prescurtat *asim.*) :



1,2,3-sau *vic.*-Trimetilbenzen



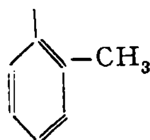
1,3,5- sau *sim.*-Trimetilbenzen



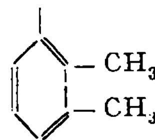
1,2,4- sau *asim.*-Trimetilbenzen

Radicali. Radicalii monovalenți derivați de la hidrocarburi aromatice monociclice, avînd valența liberă la nucleu, se numesc : *fenil* (de la benzen), *tolil* (de la toluen), *xilil* (de la xilen) etc.


Fenil

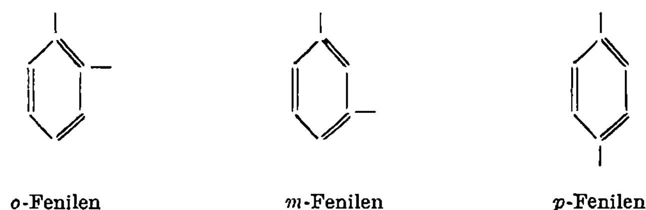


Tolil



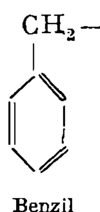
Xilil (2,3)-

Radicalul bivalent derivat de la benzen, avînd valențele libere la atomii de carbon din ciclu, se numește *fenilen*, respectiv *o*-, *m*-, *p*-, după poziția valențelor libere:



o-Fenilen *m*-Fenilen *p*-Fenilen

Radicalul monovalent derivat de la toluen, dar avînd valența liberă la catena laterală, $C_6H_5-CH_2-$, se numește *benzil*:



Benzil

Toți radicalii derivați de la hidrocarburi aromatice prin eliminarea unui atom de hidrogen din nucleul benzenic, adică monovalent, se numesc radicali aromatici sau *arili*; radicalii bivalenți se numesc *arileni*.

Formulă generală. Din cauza existenței a trei duble legături, în molecula benzenului se găsesc șase atomi de hidrogen mai puțin decît în molecula ciclohexanului. Deci formula generală a hidrocarburilor din seria benzenului este C_nH_{2n-6}.

Metode de obținere. Piroliza substanțelor organice reprezintă una din cele mai importante metode de obținere a hidrocarburilor aromatice. Aceasta se realizează la distilarea uscată a lemnului, dar mai ales a cărbunilor.

1. *Distilarea uscată a cărbunilor* cuprinde diferite procese complexe care au loc la temperaturi între 500 și 1 200°C, în absența aerului. Prin distilarea uscată a cărbunilor se obțin trei fracțiuni importante:

— o fracțiune gazoasă formată din hidrogen, oxid și bioxid de carbon, amoniac, hidrogen sulfurat și unele hidrocarburi gazoase;

— o fracțiune lichidă, formată din ape amoniacale și gudroane, ce conțin diferite hidrocarburi, cum și combinații organice cu oxigen și azot;

— un reziduu solid, alcătuit aproape numai din carbon (cocs sau semicocs).

După temperatura la care se conduce procesul de piroliză, se deosebește:

— *o distilare la temperatură joasă* (500—600°C), numită și *distilare primară* sau *semicarbonizare*, care urmărește obținerea distilatelor necesare ca materii prime în industria chimică;

— *o distilare la temperatură medie* (600—700°C), numită şi *cocsificare la temperatură medie*;

— *o distilare la temperatură înaltă* (900—1 200°C), adică *cocsificarea*, care urmăreşte obţinerea cocsului metalurgic şi, cînd este cazul, a gazului de iluminat.

Distilarea la temperatură joasă se aplică la huilă, cărbune brun, turbă etc. în cuptoare de distilare. Compoziţia produselor de distilare depinde atît de natura cărbunilor, cît şi de procedeul de distilare. Procentul de gudroane este cu mult mai mare decît în cazul cocsificării.

Distilarea la temperatură înaltă se aplică îndeosebi la huile. Ea se face în cuptoare de diferite tipuri, formate din multe camere (de obicei 75), aşezate în „baterie". Rezultă 72% cocs, restul fiind produse volatile.

Produsele volatile rezultate în timpul cocsificării (cu o compoziţie la un metru cub, de: 100—120 g gudroane, 30—50 g hidrocarburi aromatice, 7—10 g amoniac, 5—20 g hidrogen sulfurat, 0,1—1 g combinaţii cianice, 300—400 g vapori de apă), după evacuarea din camere, sînt stropite cu apă gudronată, pentru răcire, de la 600—700°C la 80—90°C. Cea mai mare parte din gudroane (circa 60%) se condensează. Gazele trec apoi mai departe într-o instalaţie unde se continuă răcirea la 25—30°C. Aici se condensează restul de vapori de gudroane, naftalină şi vapori de apă.

Gazul degudronat trece printr-un spălător, — unde amoniacul este reţinut de acid sulfuric sub formă de sulfat de amoniu —, după care gazul răcit la 20—25°C, este introdus într-un spălător cu ulei de absorbţie pentru hidrocarburile benzenice. Eliminarea hidrogenului sulfurat şi a combinaţiilor cianice se face prin procedee chimice.

Gazul de cocserie are compoziţia în medie: 55—60% hidrogen, 23—25% metan, 6—7% oxid de carbon, 2—3% bioxid de carbon, 2—2,5% hidrocarburi, 0,2—0,3% oxigen, 6—7% azot.

Pentru recuperarea hidrocarburilor benzenice, uleiul de absorbţie saturat cu hidrocarburi este încălzit la 135—140°C şi apoi distilat cu abur supraîncălzit, într-o coloană de distilare. Produsul de distilare pînă la 140°C, — format din benzen, toluen şi xilen etc. —, reprezintă *benzenul brut*, cunoscut în tehnică şi sub numele de *benzol*. (În medie conţine: 45—70% benzen, 10—25% toluen, 0—20% xileni, 5—10% hidrocarburi aromatice superioare, 2—10% hidrocarburi nesaturate aciclice, 0,5—1% sulfură de carbon. Amestecul de componente cu puncte de fierbere peste 140°C (naftalină, compuşi aromatici cu sulf, azot şi oxigen etc.) formează un bun dizolvant, cunoscut în tehnică ca *solvent nafta*.

Gudroanele de cărbuni, care reprezintă circa 2,5% din huilă, sînt o importantă sursă de materii prime pentru industria chimică. Ele se prezintă ca un lichid uleios, de culoare brună-neagră, foarte vîscos (d = 1,1—1,2), cu un miros caracteristic, neplăcut şi pătrunzător.

Gudroanele sînt formate dintr-un amestec de multe combinaţii chimice ale căror compoziţii chimice şi proporţii depind atît de condiţiile

în care au fost distilaţi cărbunii, cît şi de calitatea acestora. În gudroane au fost identificate peste 400 componente.

— *Componentele acide* sînt reprezentate în special prin acid acètic, fenol, cresoli.

— *Componentele bazice* sînt formate din diferiţi compuşi cu azot, ca : anilină, toluidină, piridină etc.

— *Componentele neutre* sînt reprezentate prin hidrocarburi şi derivaţi cu sulf.

Hidrocarburile existente în gudroane sînt : hidrocarburi aciclice, — mai ales alcani (pentan, hexan, heptan şi octan) şi alchene (de la pentenă la octenă) —, şi hidrocarburi aromatice, predominînd cele monociclice (benzen, toluen, xilen etc.) şi policiclice cu cicluri condensate (naftalină, antracen etc.)

Dintre combinaţiile cu sulf se întîlnesc : sulfura de carbon, tiofenul etc.

În gudroane se mai găseşte cărbune liber, sub formă de funingine; cu cît procentul de cărbune liber este mai mare, cu atît calitatea gudroanelor este mai inferioară.

Gudroanele primare sau de temperatură joasă, provenite de la semicarbonizare, conţin mai ales compuşi organici cu caracter saturat (hidrocarburi saturate aciclice şi ciclice), cantităţi mici de hidrocarburi nesaturate şi aromatice, cum şi un procent mare de fenoli. Procentul de produse bazice este redus.

Gudroanele de temperatură înaltă, provenite de la cocsificare, datorită proceselor de dehidrogenare şi polimerizare a combinaţiilor saturate existente, — procese care au loc la temperatura înaltă a distilării, cum şi sub acţiunea catalitică a cărbunelui înroşit —, conţin un procent mare de hidrocarburi aromatice şi nesaturate. De aceea, asemenea gudroane sînt indicate pentru obţinerea hidrocarburilor aromatice şi nesaturate.

Prelucrarea gudroanelor se poate realiza pe două căi :

1) prin valorificare directă, adică separare în fracţiuni prin distilare;

2) prin chimizare, în care intervin transformări chimice ale componentelor respective (în procese de cracare sau hidrogenare).

Gudroanele primare, care conţin un procent mai ridicat de hidrocarburi decît gudroanele de temperatură înaltă, sînt adecuate pentru a fi prelucrate pe cale chimică.

Gudroanele de temperatură înaltă, fiind mai rezistente la hidrogenare şi prea sărace în hidrogen pentru a fi favorabile procesului de cracare, sînt adecuate pentru valorificare directă prin distilări fracţionate (fig. 57). Fracţiunile obţinute sînt apoi prelucrate mai departe în vederea separării componenţilor lor.

U l e i u l u ş o r distilă între 80 şi 170°C. El reprezintă 2—6% din gudroane şi este alcătuit din benzen şi omologii săi : toluen, xileni, etilbenzen, stiren etc., apoi diferiţi compuşi cu azot : anilină, acetonitril, benzonitril, piridina şi derivaţi ai ei etc. şi cantităţi mici de compuşi cu

sulf : sulfură de carbon, tiofen. Prelucrarea lui se face de obicei împreună cu benzenul brut separat din gaze.

U l e i u l m e d i u distilă între 170 și 240°C. El reprezintă 4—12% din gudroane și este alcătuit din naftalină și omologi ai ei, fenoli, cresoli, xilenoli și baze piridice (în special piridina). Naftalina poate fi separată prin simplă răcire și cristalizare. Din uleiul rămas după separarea nafta-

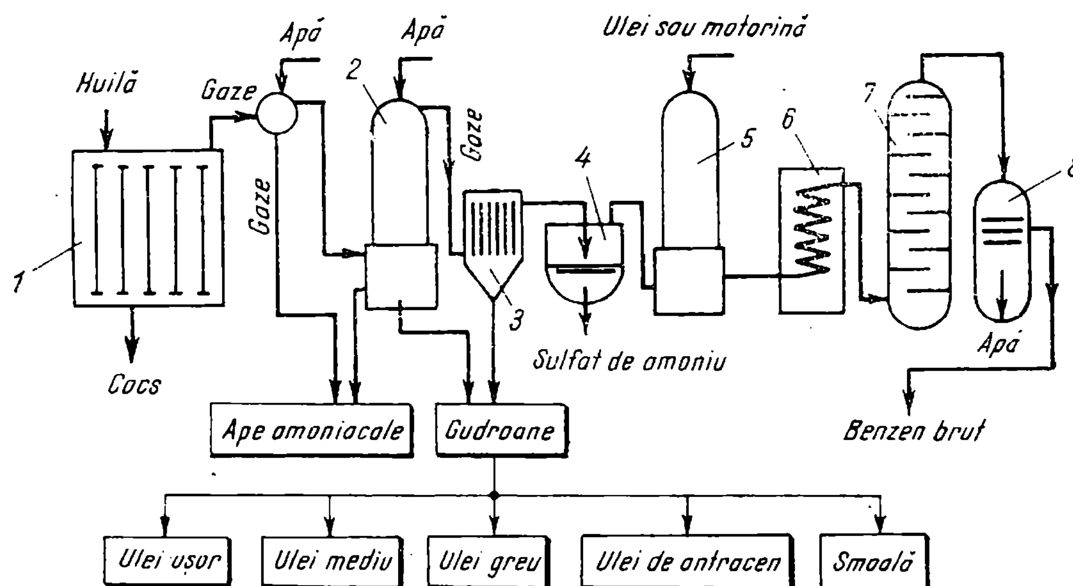


Fig. 57. Schema obținerii și prelucrării gudroanelor de cărbune : 1 — cuptor de cocsificare ; 2 — coloană de spălare ; 3 — filtru electric ; 4 — spălător cu acid sulfuric ; 5— coloană de absorbție cu ulei ; 6 — încălzitor ; 7 — coloană de distilare ; 8 — separator.

linei se extrag fenolul și cresolii, prin tratare cu hidroxid de sodiu, iar bazele piridice cu acid sulfuric.

U l e i u l g r e u distilă între 240 și 270°C. El reprezintă 10—15% din gudroane și conține derivați ai naftalinei și alte hidrocarburi similare, naftoli și un procent redus de baze piridice. El servește fie pentru extragerea naftalinei și obținerea unor uleiuri lubrifiante, fie pentru impregnarea traverselor de lemn de la căile ferate, pentru a le apăra împotriva putrezirii.

U l e i u l a n t r a c e n i c distilă între 270 și 360°C. El reprezintă 12—25% din gudroane. Este o masă vîscoasă verzuie ; conține un procent important de antracen și alte hidrocarburi aromatice policiclice, fenoli superiori și derivați ai acestora, combinații cu azot și combinații cu sulf. Uleiul de antracen, cunoscut sub numele de *carbolineum*, este folosit pentru impregnarea lemnului, ca fungicid pentru arborii roditori, la prepararea unsorilor, a tananților sintetici etc.

S m o a l a este reziduul rămas de la distilare ; ea reprezintă 50—60% din gudroane și conține hidrocarburi superioare, cum și carbon liber.

Este întrebuințată ca liant de brichete de cocs, la fabricarea cartonului asfaltat, ca izolant pentru conductele îngropate, apoi, în amestec cu asfaltul de țiței, la pavarea drumurilor etc.

Distilarea cărbunilor formează baza dezvoltării unor importante ramuri industriale. Marile cantități de cocs necesare industriei metalurgice implicînd obținerea concomitentă a unor importante cantități de gaze de cocserie și gudroane,— materii prime pentru industria chimică organică de sinteză—, rezultă necesitatea ca uzinele metalurgice și cele chimice organice de sinteză să fie apropiate, formînd chiar combinate cocso-chimice.

În uzina cocso-chimică de la Hunedoara, o realizare deosebit de importantă în anii construcției socialiste, pe lîngă cocs se obțin produse prin distilarea gudroanelor, ca: benzen toluen, xileni, naftalină, creozot, ape amoniacale, sulf, sulfat de amoniu, smoală etc.

2. *Fracțiunile de la distilarea țițeiului* reprezintă o altă sursă pentru extragerea hidrocarburilor aromatice. În fracțiunile care distilă pînă la 120°C, proporția de hidrocarburi aromatice inferioare poate ajunge la 15%; fracțiunile superioare conțin cantități pînă la 30%.

Avînd în vedere că în țițeiuri, amestecul de hidrocarburi este foarte complex, separarea hidrocarburilor aromatice nu se face numai prin distilare, ci se preferă aplicarea unor metode de extragere cu dizolvanți specifici hidrocarburilor aromatice, de exemplu cu bioxid de sulf lichid (*procedeul L. Edeleanu*), care la temperaturi scăzute dizolvă numai hidrocarburile aromatice. Un alt dizolvant selectiv pentru hidrocarburile aromatice este și dietilenglicolul.

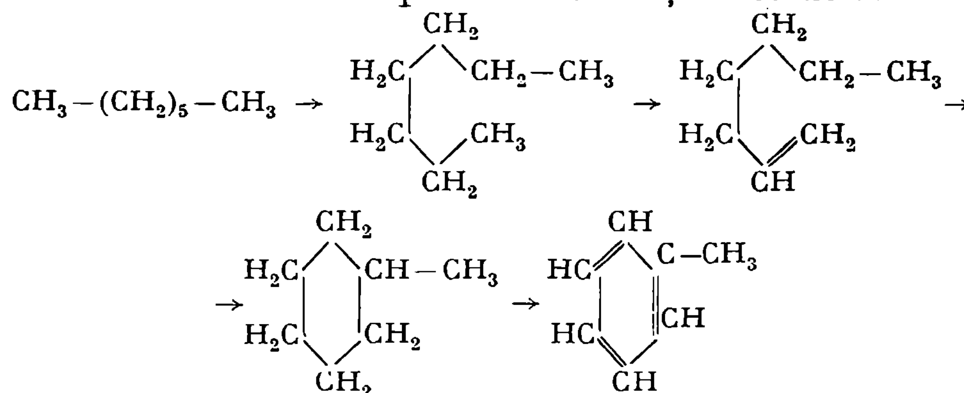
După unul din procedee (*procedeul platformare*), fracțiunea petrolieră (de obicei benzine cu punct de fierbere final pînă la 200°C) este trecută, la circa 500°C și 10—70 at, peste un catalizator format din platină (circa 0,5%) pe suport de oxid de aluminiu. (Catalizatorul de platină pe oxid de aluminiu are activitate atît de dehidrogenare cît și de izomerizare.) Fracțiunea de țiței trebuie în prealabil amestecată cu hidrogen, pentru evitarea unor procese de cracare cu formare de alchene, care ar putea duce la polimerizări și cocsificare.

Reacțiile care se desfășoară în timpul procesului de cracare sînt foarte variate: izomerizări, dehidrociclizări (dehidrogenare concomitent cu ciclizare), dehidrogenare.

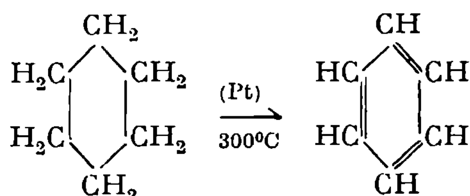
3. *Dehidrogenarea catalitică* (*reformarea catalitică*) este una din metodele cele mai moderne pentru obținerea hidrocarburilor aromatice. Produsul obținut din procesul de reformare (*benzine de reformare*) este alcătuit dintr-un amestec de diferite hidrocarburi. El este utilizat fie drept combustibil pentru motoare (avînd cifră octanică ridicată), fie pentru obținerea hidrocarburilor aromatice. Izolarea acestora din urmă se face prin metode specifice de separare, de exemplu prin extracția derivaților naftenici cu C_6, dehidroizomerizarea (dehidrogenare concomitent cu izomerizare) ciclurilor naftenice cu C_5, cracarea alcanilor etc. Pentru obținerea hidrocarburilor aromatice prezintă interes reacțiile de dehidrociclizare, dehi-

drogenarea și dehidroizomerizarea cicloalcanilor cu C_5. Astfel, de exemplu:

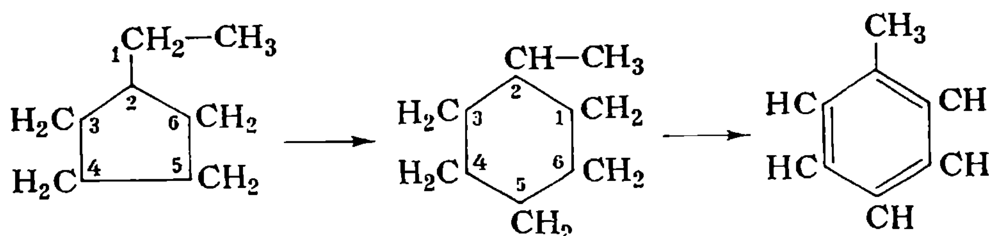
— prin dehidrociclizarea heptanului se obține toluen:



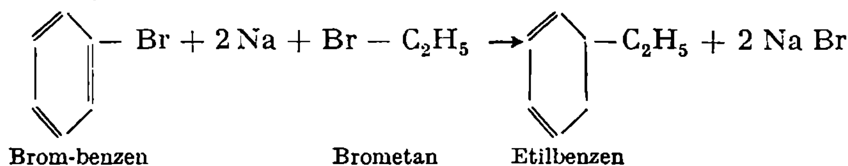
— prin dehidrogenarea ciclohexanului se obține benzen:



— prin dehidroizomerizarea etilciclopentanului se obține toluen:

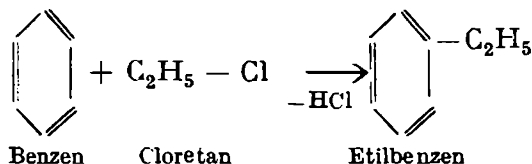


4. *Metoda Fittig-Würtz* constă în acțiunea sodiului metalic asupra unui amestec de derivat halogenat al unei hidrocarburi aromatice cu un derivat halogenat al unui alcan. De exemplu, dacă se încălzește un amestec de brom-benzen și brometan în prezența sodiului, se obține etilbenzen:



Într-o etapă intermediară se formează un compus organo-metalic aromatic, care reaționează apoi cu derivatul halogenat al alcanului.

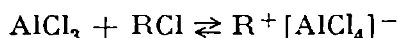
5. *Reacția Friedel-Crafts* este o sinteză a hidrocarburilor aromatice în prezența clorurii de aluminiu drept catalizator. De exemplu, dacă se tratează benzen cu cloretan, în prezența clorurii de aluminiu anhidră, se obține etilbenzen:



Etilbenzenul poate reacționa mai departe cu cloretanul obținîndu-se omologii superiori: dietilbenzen, trietilbenzen,..., hexaetilbenzen, după proporția reactanților

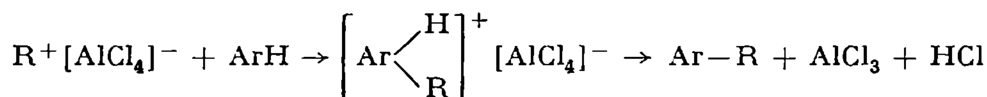
Mecanismul acțiunii clorurii de aluminiu poate fi explicată în modul următor:

Datorită existenței unui sextet electronic în moleculă, și deci tendinței de acceptare de electroni, clorura de aluminiu formează cu clorura de alchil (al cărei atom de clor posedă perechi de electroni neparticipanți) un *complex ionizat*:



$$AlCl_3 + RCl \rightleftarrows R^+[AlCl_4]^-$$

Carbocationul R^+, foarte reactiv, reacționează cu benzenul, pe care îl polarizează:

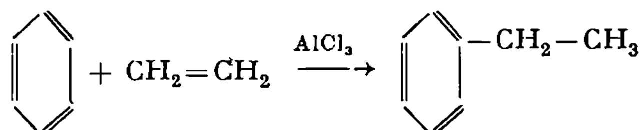


$$R^+[AlCl_4]^- + ArH \rightarrow \left[Ar\langle{}^{H}_{R}\right]^+ [AlCl_4]^- \rightarrow Ar-R + AlCl_3 + HCl$$

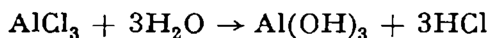
Astăzi, în locul clorurii de aluminiu se folosesc și alți catalizatori, ca de exemplu halogenurile metalice anhidre : $SbCl_5$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $BiCl_3$, BCl_3, $ZnCl_2$ etc.) Acești catalizatori au acțiune de acceptori de electroni (acizi Lewis).

Metoda Friedel-Crafts se poate aplica la diferite hidrocarburi aromatice mono- și polinucleare, cum și la diferiți derivați halogenați ai alcanilor și cicloalcanilor. Ea este deci o metodă generală de introducere de catene laterale în nucleul benzenic (*alchilarea nucleului aromatic*).

În locul halogenurilor de alchil, pot reacționa și alchenele cu hidrocarburi aromatice, în prezență de clorură de aluminiu drept catalizator. În modul acesta se obține industrial etilbenzenul din benzen și etilenă:



În realitate, reacția nu este o simplă adiție, ci acidul clorhidric rezultat ca urme prin hidroliza unei mici cantități de clorură de aluminiu:



$$AlCl_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3HCl$$

reacționează cu etilena formînd cloretanul:



$$CH_2=CH_2 + HCl \rightarrow CH_3-CH_2Cl$$

care la rîndul lui reacționează cu benzenul în modul cunoscut.

Industrial, pentru alchilarea hidrocarburilor aromatice se pot folosi gaze care conțin alchene, ca de exemplu cele provenite de la cracări catalitice sau de la piroliza hidrocarburilor, gaze de cocserie sau chiar etilenă de înaltă puritate.

După cum se vede din schemă (fig. 58), asemenea gaze, ca și benzenul (proaspăt și recirculat), încălzite la temperatura de reacție, intră în reactoare cu catalizatori special preparați.

Conversia alchenelor din amestecul de gaze la alchilbenzen este completă; din polialchilbenzeni și benzen prin transfer de alchili la benzen (*transalchilare*) rezultă produse monoalchilate.

În timpul procesului, benzenul nereacționat este fracționat din produs și recirculat la reactor. Alchilbenzenii (prin distilare în altă coloană) sînt fracționați în produsul monoalchilat și polialchilbenzenii (care sînt recirculați pentru transalchilare).

Aplicația principală a acestui proces este obținerea etilbenzenului de înaltă puritate necesar sintezii stirenului. Procedeul poate fi de asemenea folosit pentru obținerea dietilbenzenului sau a unei combinări de mono- și polialchilibenzeni. El permite și alchilarea toluenului, xilenilor și altor hidrocarburi aromatice.

Proprietăți fizice. Hidrocarburile aromatice mononucleare sînt lichide incolore, cu miros dulceag și pătrunzător. Ele sînt insolubile în

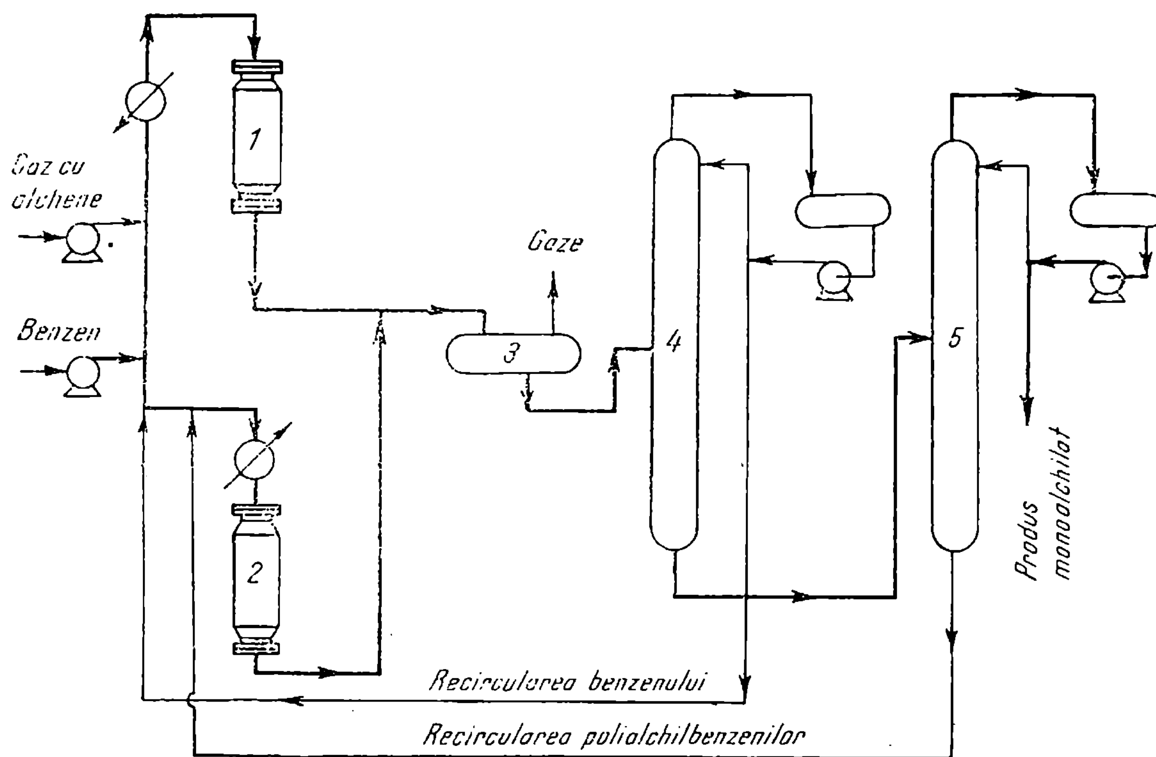


Fig. 58. Schema procesului pentru alchilarea hidrocarburilor aromatice cu alchene (*Alkar Universal Oil Prod.*):

1, 2 — reactoare; *3* — separator; *4* — coloană pentru distilarea benzenului; *5* — coloană pentru distilarea alchilbenzenilor.

apă, dar sînt miscibile în orice proporție cu dizolvanți organici (alcooli, eteri etc.). Punctele lor de fierbere sînt cuprinse între 80 și 300°C.

În general, omologii benzenului au proprietăți asemănătoare cu cele ale benzenului, însă pe măsură ce catena laterală este mai lungă, proprietățile fizice se apropie de acelea ale hidrocarburilor aciclice (tabela 11).

Tabela 11

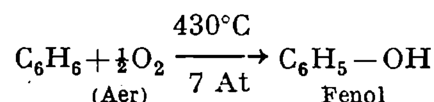
Constantele fizice ale unor hidrocarburi aromatice monociclice

Hidrocarbura	Formula	p.t. °C	p.f. °C	d_4^{20}
Benzen	C_6H_6	— 5,53	+ 80,10	0,879
Metilbenzen (toluen)	$C_6H_5-CH_3$	—95,18	—110,56	0,867
o-Dimetilbenzen (*o*-xilen)	$C_6H_4(CH_3)_2$	—25,25	+144,18	0,880
m-Dimetilbenzen(*m*-xilen)	$C_6H_4(CH_3)_2$	—47,87	+139,08	0,864
d-Dimetilbenzen (*p*-xilen)	$C_6H_4(CH_3)_2$	—13,27	+138,35	0,861
Etilbenzen	$C_6H_5-C_2H_5$	—94,40	+136,06	0,867

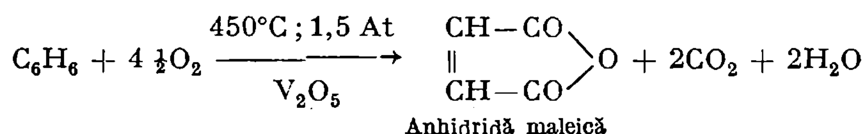
Proprietăți chimice. Hidrocarburile aromatice mononucleare dau în mod curent reacții de substituție și, numai în condiții speciale, reacții de adiție.

1. *Hidrogenarea benzenului* se poate realiza în prezență de catalizatori; folosind nichel, la 100—180°C (sau platină, respectiv paladiu, la 50°C) prin adiția hidrogenului la benzen rezultă ciclohexan. Aceasta este reacția inversă formării benzenului prin dehidrogenarea catalitică (300°C) a ciclohexanului.

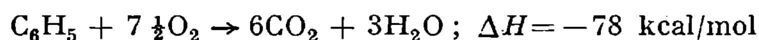
2. *Oxidarea hidrocarburilor aromatice* se poate face cu oxigen sau cu aer, de obicei în cataliză eterogenă. Prin oxidarea incompletă a benzenului se pot obține, funcție de condițiile de reacție, fenol:



sau anhidridă maleică:

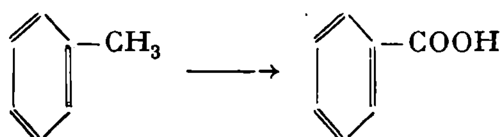


Oxidarea completă duce la formare de bioxid de carbon și apă, reacție însoțită de degajarea unei apreciabile cantități de căldură.



De aceea, conducerea reacției de oxidare a benzenului este funcție de numeroși factori: temperatură, presiune, raport aer/hidrocarbură, natura catalizatorului, timp de contact etc.

Viteza de oxidare a atomilor de carbon din catenele laterale este mai mare decît viteza de oxidare a atomilor de carbon din ciclul aromatic. Astfel, prin oxidarea toluenului rezultă acidul benzoic (sau aldehida benzoică):



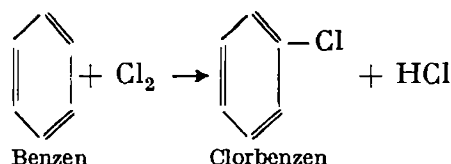
sau prin oxidarea xilenilor se obțin acizii ftalici (v. „Acizi dicarboxilici saturați").

De aceea, dacă se tratează benzenul cu o soluție de permanganat de potasiu și de acid sulfuric, nu se produce oxidarea (culoarea soluției rămîne neschimbată), pe cînd în cazul toluenului se formează acid benzoic, C_6H_5-COOH, (soluția se decolorează în urma reacției de oxidare).

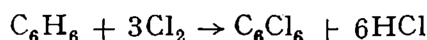
Importanță industrială are oxidarea izopropilbenzenului (cumenului) cu oxigen, cînd rezultă hidroperoxidul de izopropilbenzen din care se obține apoi fenol (v. „Fenoli monohidroxilici").

3. *Halogenarea benzenului* și a omologilor săi se realizează fie prin reacții de substituție, fie prin reacții de adiție.

Benzenul tratat cu clor sau brom, în *prezență de catalizator* ($FeCl_3$, $FrBr_3$, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $ZnCl_2$, sau chiar fier metalic, care se acoperă cu un strat de halogenură), este transformat în clor-benzen :



În exces de clor (brom) benzenul este transformat într-un amestec de *o*- și *p*-diclorbenzen (dibrombenzen) și, în condiții mai energice, în hexaclorbenzen :

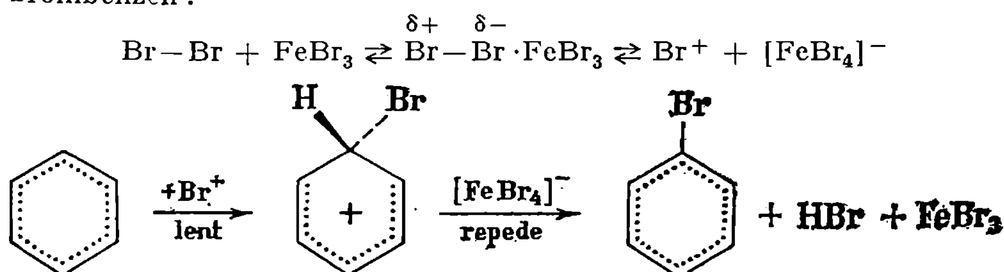


$$C_6H_6 + 3Cl_2 \rightarrow C_6Cl_6 + 6HCl$$

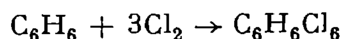
Halogenarea catalitică a benzenului este o substituție care decurge prin atacul reactantului electrofil. Catalizatorul fiind în general un acid Lewis, are rolul să inducă polarizarea moleculei de halogen prin formarea unui complex. În prezența unui compus aromatic, complexul se rupe în anioni $[FeBr_4]^-$ și ioni pozitivi Br^+, care atacă electronii π din nucleul benzenic. Se admite că la substituția aromatică electrofilă se formează un așa-numit *complex* σ în care substituentul (Br) și H sînt legați de unul din atomii de carbon ai nucleului prin legături σ. (Substituentul și hidrogenul sînt așezați într-un plan perpendicular pe planul nucleului). La formarea legăturii între substituent și un atom de carbon din nucleu, doi electroni π se localizează la atomul de carbon, iar ceilalți patru electroni π se repartizează la cinci atomi de carbon.

În etapa următoare a reacției, complexul anionic $[FeBr_4]^-$ obținut smulge protonul și rezultă brombenzen :

$$Br-Br + FeBr_3 \rightleftarrows \overset{\delta+}{Br}-\overset{\delta-}{Br} \cdot FeBr_3 \rightleftarrows Br^+ + [FeBr_4]^-$$

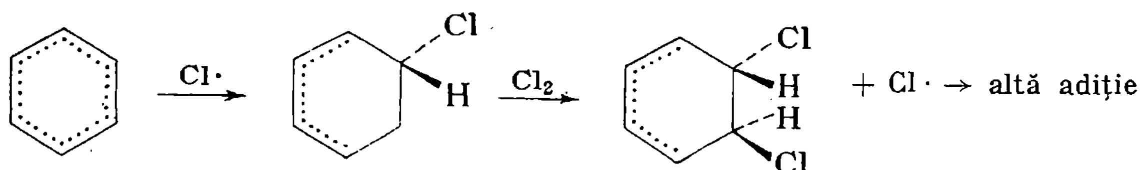


Sub *acțiunea luminii*, în absență de catalizatori, se produce încă adiția clorului la benzen, cu formare de hexaclorciclohexan :



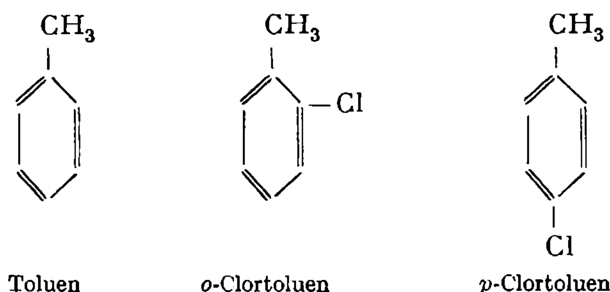
$$C_6H_6 + 3Cl_2 \rightarrow C_6H_6Cl_6$$

Adiția clorului la benzen se desfășoară printr-un mecanism radicalic :



În modul acesta se obține un amestec de opt izomeri geometrici posibili ai hexaclorciclohexanului.

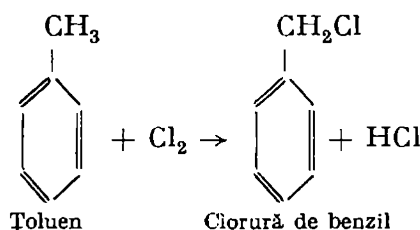
La omologii benzenului, substituirea hidrogenului cu halogeni se face în două moduri, după condițiile de reacție : la rece, fără lumină și în prezența unui catalizator, se produce înlocuirea hidrogenului din nucleul aromatic cu halogenul respectiv, în timp ce la cald și în prezența luminii, substituirea cu halogen se face în catena laterală a hidrocarburii. De exemplu, prin clorurarea toluenului la întuneric și în prezență de catalizatori se formează un amestec de *o*- și *p*-clortolueni :



Toluen *o*-Clortoluen *p*-Clortoluen

Clorurarea toluenului poate fi dusă mai departe, obținîndu-se 2,4-diclortoluen și 2,6-diclortoluen și, apoi, 2,4,6-triclortoluen.

La lumină, însă, și în absență de catalizatori, clorurarea se produce în catena laterală a hidrocarburii, formîndu-se clorură de benzil, $C_6H_5-CH_2Cl$:



Toluen Clorură de benzil

Prin continuarea clorurării se pot înlocui cu clor și ceilalți atomi de halogen din radicalul $-CH_3$ obținîndu-se clorură de benzidilen, $C_6H_5-CHCl_2$, respectiv feniltriclormetan, $C_6H_5-CCl_3$.

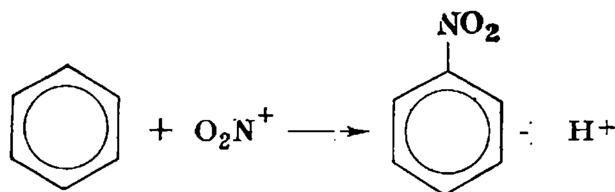
4. *Prin nitrare*, benzenul trece în nitrobenzen, $C_6H_5-NO_2$.

Pentru prepararea nitrobenzenului se folosește acid azotic fumans căruia i se adaugă acid sulfuric concentrat.

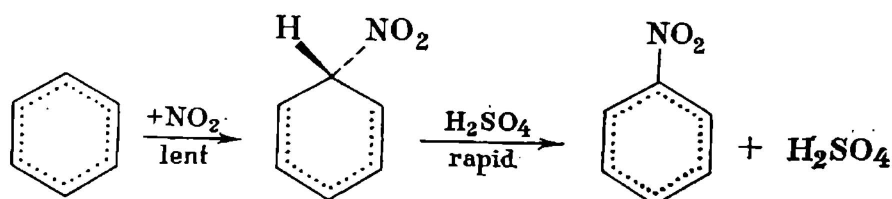
În mediul de reacție apar ionii O_2N^+ (*nitroniu*) care se substituie electrofil în ciclul aromatic :



$$HONO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows O_2N^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$



Se admite că etapa determinantă de viteză de reacție este atacul inițial al ionului de nitroniu, compusul (I) fiind mai degrabă un intermediar decît o simplă stare de tranziție:



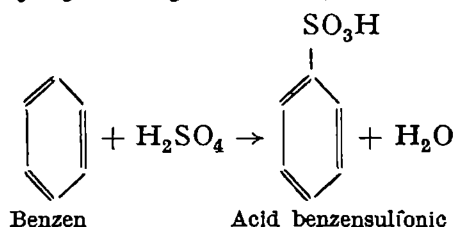
Amestecul de acid azotic și acid sulfuric se numește *amestec nitrant* sau *amestec sulfonitric.*

În condiții mai energice se pot substitui doi sau trei atomi de hidrogen, obținîndu-se di- și trinitro-derivați.

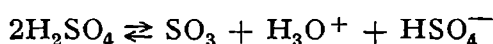
Nitrarea este o reacție foarte importantă în tehnică. Nitrobenzenul este o valoroasă materie primă pentru industria coloranților și a explozivilor.

Alchil-benzenii se nitrează mai ușor decît benzenul.

5. *Sulfonarea cu acid sulfuric* concentrat transformă hidrocarburile aromatice în acizi sulfonici. În modul acesta, benzenul este trecut în acidul benzensulfonic, $C_6H_5-SO_3H$:

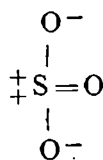


Se consideră că în această substituție reactivul electrofil este trioxidul de sulf rezultat din reacția:

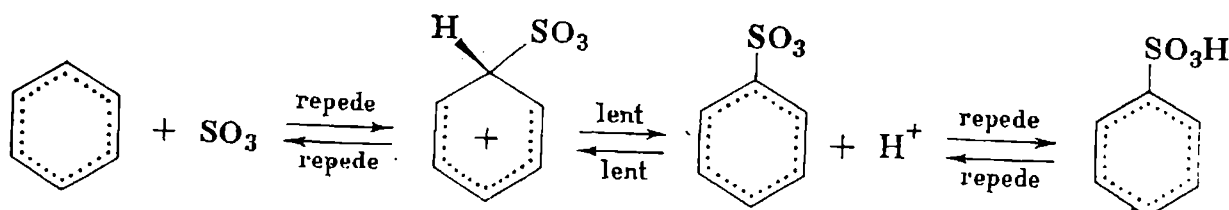


$$2H_2SO_4 \rightleftarrows SO_3 + H_3O^+ + HSO_4^-$$

Atomul de sulf din trioxidul de sulf, avînd lipsă de electroni:



poate forma o legătură cu un atom de carbon din nucleu. Sulfonarea se deosebește însă de nitrare, prin faptul că extragerea protonului din complexul σ format este etapa determinantă de viteză, formarea complexului σ fiind rapidă:



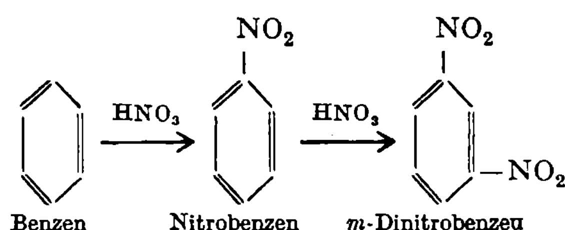
Sulfonarea se deosebește de nitrare și prin reversibilitate.

Cu acid sulfuric fumans, mai ales la cald, reacţia sa desfăşoară mai departe; se pot substitui doi sau chiar trei atomi de hidrogen ai benzenului şi se obţin acizii benzen di- şi trisulfonici.

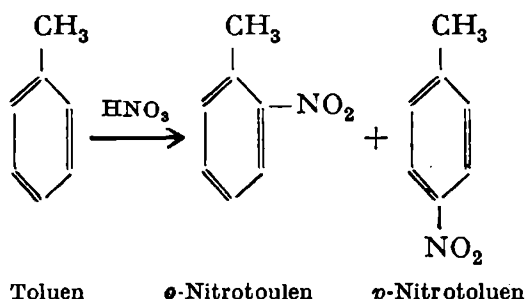
La fel ca benzenul se comportă şi omologii săi, mai ales toluenul.

Sulfonarea este o reacţie foarte importantă în tehnică. Astfel, în industria petrolului, datorită sulfonării se pot separa hidrocarburile aromatice de alte hidrocarburi. De asemenea, sulfonarea stă la baza rafinării unor fracţiuni de distilare a ţiţeiului (lampant şi uleiuri). Derivaţii sulfonaţi ai hidrocarburilor aromatice au întrebuinţări în industria coloranţilor.

Orientarea substituirii în nucleul benzenic. Cînd se nitrează benzenul în condiţii mai energice, rezultă dinitrobenzen, în care cele două grupe $-NO_2$ se găsesc în poziţia *meta* una faţă de cealaltă:



La nitrarea toluenului rezultă un amestec de doi nitrotolueni, în care grupa $-NO_2$ se găseşte în poziţia *orto*, respectiv *para*, faţă de grupa $-CH_3$ a toluenului:



Aceasta arată că în reacţiile de substituţie locul pe care îl ocupă substituentul în nucleul aromatic nu este întîmplător. El depinde de natura unui substituent existent în nucleul benzenic, şi nu de natura noului substituent.

Se obişnuieşte a se numi *substituenţi de ordinul I*, substituenţii existenţi în nucleu care orientează substituţia ulterioară în poziţiile *orto* şi *para*, şi *substituenţi de ordinul II*, acei substituenţi care orientează substituţia ulterioară în poziţia *meta*, indiferent de natura radicalului ce se substituie. Astfel, grupa $-CH_3$ este un substituent de ordinul I, iar grupa $-NO_2$ este un substituent de ordinul II.

Dintre substituenţii de ordinul I se mai menţionează: diferitele grupe alchil ($-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$ etc.), halogenii ($-F, -Cl, -Br, -J$), grupa hidroxil ($-OH$), grupa amino ($-NH_2$), grupa amino substituită

(—NHR, NR_2) etc., iar de ordinul II, grupa aldehidă (—CHO), grupa carboxil (—COOH), grupa sulfonică (—SO_3H), grupa nitril (—CN) etc.

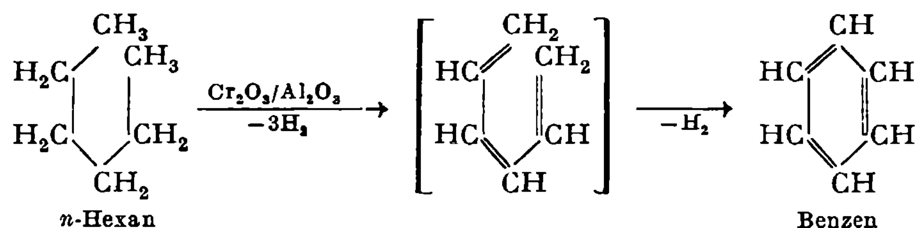
Deci substituenții de ordinul I conțin legături simple, iar cei de ordinul II conțin legături duble la atomul legat de nucleul benzenic.

Spre deosebire de substituenții de ordinul II, substituenții de ordinul I măresc reactivitatea nucleului și ușurează substituția ulterioară (excepție fac halogenii).

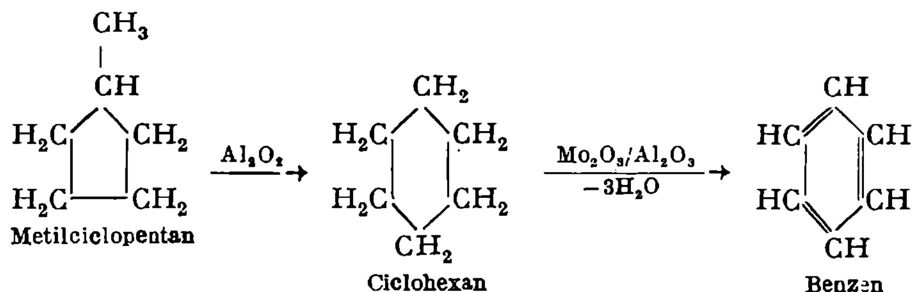
HIDROCARBURI AROMATICE MONONUCLEARE MAI IMPORTANTE

Benzenul, C_6H_6, este componentul principal al uleiurilor ușoare provenite de la distilarea gudroanelor de cărbuni. El există și în gazul de iluminat, din care se extrage înainte de distribuirea gazului în consum.

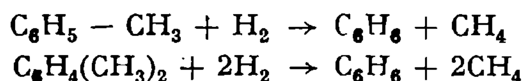
Benzenul se poate prepara prin dehidrogenarea catalitică a ciclohexanului și, mai rar, prin sinteză (polimerizarea acetilenei la temperatură ridicată). El se poate obține și prin aromatizarea unor fracțiuni de petrol, respectiv prin dehidrociclizarea fracțiunilor de benzine cu C_6—C_8, pe catalizator Cr_2O_3/Al_2O_3 sub presiune de hidrogen de 30—40 at și la 500°C :



sau prin dehidroizomerizarea unor amestecuri de metilciclopentan — ciclohexan, sub presiune și în prezență de catalizatori :



Industrial, benzenul se poate obține și prin dezalchilarea catalitică a toluenului sau a unor alchilbenzeni (hidrocarburi aromatice cu C_8) :



$$C_6H_5-CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4$$
$$C_6H_4(CH_3)_2 + 2H_2 \rightarrow C_6H_6 + 2CH_4$$

După cum se vede din schemă (fig. 59), hidrodezalchilarea toluenului se face cu hidrogen, într-un reactor; produsul de reacție, este trecut într-un separator, din care

hidrogenul nereacționat este recirculat în reactor, iar lichidul este condus într-un stabilizator în vederea îndepărtării hidrocarburilor cu puncte de fierbere mai joase decît ale benzenului. Benzenul produs este supus unei rectificări. Procedeul poate fi aplicat și pentru dezalchilarea alchilnaftenelor la naftalină.

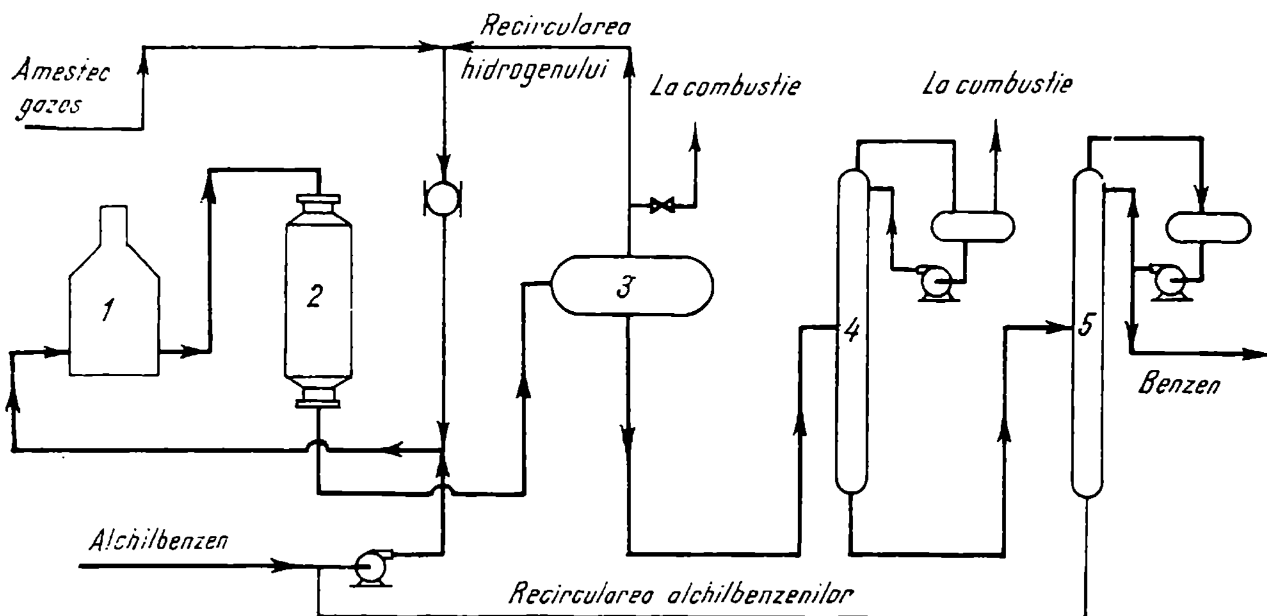


Fig. 59. Schema instalației de obținere a benzenului prin dezalchilarea unor alchilbenzeni (*Hydeal, Universal Oil Prod. Co.*) :

1 – încălzitor; *2* – reactor; *3* – separator; *4* – stabilizator; *5* – coloană pentru benzen.

Benzenul este un lichid incolor, mai ușor decît apa ($d = 0{,}8789$), cu miros caracteristic aromatic; fierbe la 80,1°C și se solidifică la +5,5°C. De aceea, în timpul iernii trebuie luate măsuri la transport și depozitare ca să nu înghețe. Este insolubil în apă, dar miscibil cu alcoolul și eterul etilic; este un bun dizolvant pentru rășini, grăsimi, sulf, camfor, ceară etc. Benzenul este inflamabil și arde cu flacără fumegîndă.

El reacționează cu *acidul azotic* formînd nitrobenzenul, $C_6H_5{-}NO_2$, o substanță uleioasă, cu miros de migdale amare. Cu *acidul sulfuric* concentrat formează acidul benzensulfonic, $C_6H_5{-}SO_3H$, folosit la fabricarea fenolului. Cu *clorul*, benzenul dă atît hexaclorciclohexan, $C_6H_6Cl_6$, produs cunoscut sub numele de „*hexacloran*" (*gamexan*), un puternic insecticid, cît și diferiți derivați de substituție.

Benzenul brut este un produs tehnic foarte important în industria lacurilor și vopselelor, un dizolvant pentru cauciuc și pentru extragerea uleiurilor comestibile din semințe; în amestec cu alcool și benzină este întrebuințat drept carburant pentru automobile, mai ales în țările care nu dispun de zăcăminte de petrol.

Benzenul este materia primă pentru prepararea unor produse organice importante ca: fenol, stiren, anilină, medicamente și coloranți (culori de anilină).

Toluenul sau *metilbenzenul*, $C_6H_5-CH_3$, este tot un component al uleiurilor ușoare de gudroane. El se mai poate obține din fracțiunea heptanică a benzinelor de cracare sau a țițeiului, prin aromatizare sub presiune, la circa 500°C, pe catalizator Cr_2O_3/Al_2O_3. Prepararea lui se poate face și prin sinteza Fittig-Würz sau alchilarea Friedel-Crafts.

Toluenul este un lichid incolor, mai ușor decît apa ($d = 0,8665$); fierbe la 110,56°C.

Prin *nitrarea* toluenului se obține un amestec de *o*- și *p*-nitrotoluen, care pot fi separați unul de altul prin distilare fracționată. Prin acțiunea prelungită a amestecului sulfonitric se formează 2,4,6-trinitrotoluen, o substanță explozivă (*trotil*). Prin *oxidarea* toluenului în condiții blînde se obține aldehida benzoică, C_6H_5-CHO, iar în condiții energice, acidul benzoic, C_6H_5-COOH, ambele substanțe de importanță industrială.

Toluenul, ca și benzenul, se folosește pentru extragerea uleiurilor comestibile, ca dizolvant pentru lacuri și ca materie primă pentru fabricarea multor produse chimice: indigo, zaharină (o substanță de 500 ori mai dulce decît zahărul), cloramine etc.

Xilenul sau *dimetilbenzenul*, $C_6H_4(CH_3)_2$, se găsește în uleiurile ușoare de gudroane de cărbuni, sub formă de amestec al celor trei izomeri (*xilol*),

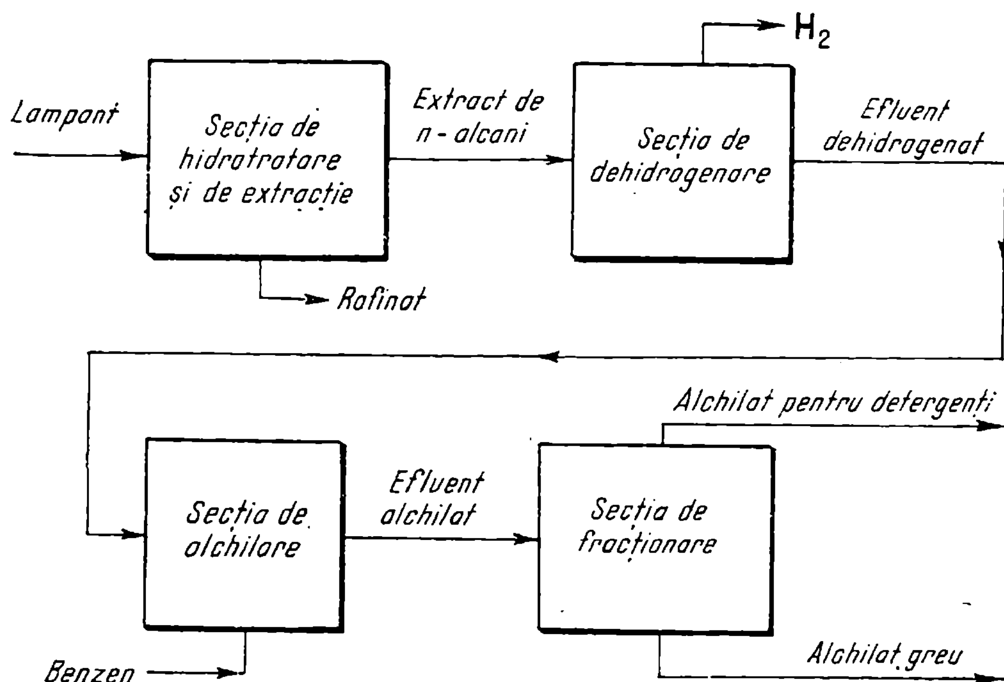


Fig. 60. Schema procesului catalitic continuu pentru obținerea unor alchilbenzeni liniari (*Universal Oil Prod. Co.*).

dintre care predomină *m*-xilenul (50—60%). Extragerea lor se face prin distilări urmate de operații mai complicate.

Xilolul este un lichid mai ușor decît apa, care fierbe între 138 și 144°C. Este întrebuințat drept dizolvant și în tehnica microscopică.

Etilbenzenul, $C_6H_5-C_2H_5$, se poate prepara prin condensarea benzenului cu etilena, sub acțiunea catalitică a clorurii de aluminiu anhidre (metoda Friedel-Crafts). Este un lichid incolor care fierbe la 136°C.

Prin dehidrogenarea catalitică a etilbenzenului se obține vinilbenzenul, $CH_2=CH-C_6H_5$, cunoscut sub numele de *stiren*, materie primă pentru industria materialelor plastice și a cauciucului sintetic.

În industria noastră petrochimică au intrat în funcțiune instalații pentru separarea etilbenzenului și a xilenilor. Dintre izomeri, *m*-și *p*-xilenul sînt folosiți pentru fabricarea acizilor tereftalici necesari în industria fibrelor și rășinilor sintetice (*teron, terilenă*), iar *o*-xilenul, în vederea obținerii anhidridei ftalice. Materia primă o constituie benzina obținută prin reformare catalitică (v. „Petrolul").

Alchilbenzeni liniari superiori se pot obține printr-un proces catalitic continuu din fracțiuni de *n*-alcani ($C_{10}-C_{13}$, $C_{11}-C_{14}$, C_{12-15}) și benzen.

Procesul constă în esență din patru etape, și anume : o secție pentru hidrotratarea petrolului lampant, în care, cu ajutorul unui strat de site moleculare, are loc separarea *n*-alcanilor de *izo*alcani și de hidrocarburi ciclice din produsul inițial ; o secție de dehidrogenare catalitică a *n*-alcanilor la *n*-alchenele corespunzătoare folosind un catalizator fix ; o secție în care alchenele sînt alchilate catalitic cu benzen la alchilbenzeni ; o secție de fracționare pentru separarea alchilbenzenilor liniari de alchilatul greu obținut ca subprodus (fig. 60).

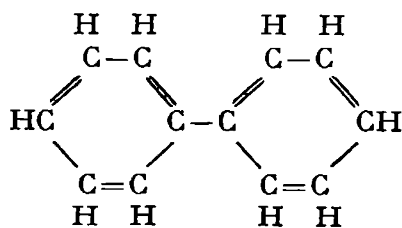
HIDROCARBURI AROMATICE POLINUCLEARE

Hidrocarburile aromatice polinucleare conțin în molecula lor mai multe cicluri formate din șase atomi de carbon.

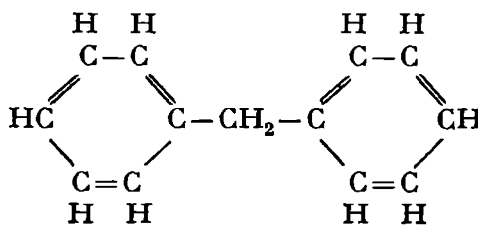
După poziția pe care o ocupă nucleele benzenice în moleculă, hidrocarburile aromatice polinucleare pot fi : *cu nuclee izolate* sau *cu nuclee condensate* (nuclee cu cîte doi atomi de carbon comuni).

HIDROCARBURI AROMATICE POLINUCLEARE CU NUCLEE IZOLATE

Aceste hidrocarburi pot avea nucleele benzenice legate direct, ca de exemplu la *bifenil* (*difenil*), $C_6H_5-C_6H_5$, sau legate prin intermediul unor atomi de carbon, cum este la *difenilmetan*, $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$:



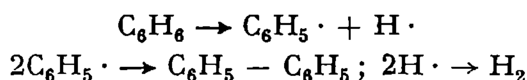
Bifenil



Difenilmetan

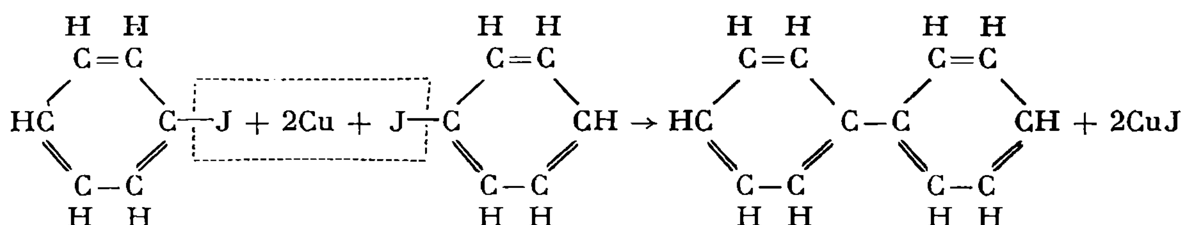
Bifenilul sau *fenilbenzenul*, $C_6H_5—C_6H_5$, se găseşte în cantităţi mici în gudroane de huilă. Dintre metodele de preparare, cele mai importante sînt următoarele :

1. *Condensarea benzenului cu eliminare de hidrogen*, care se realizează trecînd vapori de benzen printr-un tub încălzit la 700°C (*M. Berthelot*, 1866). Din benzen se formează radicalul fenil, care se leagă cu alt radical fenil :



$$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5\cdot + H\cdot$$
$$2C_6H_5\cdot \rightarrow C_6H_5 - C_6H_5\text{ ; } 2H\cdot \rightarrow H_2$$

2. *Tratarea cu cupru metalic fin divizat a iodbenzenului* la circa 230°C :



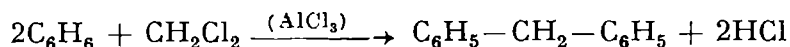
Bifenilul este o substanţă cristalină, incoloră, cu miros aromatic; se topeşte la 71°C şi fierbe la 254°C.

Proprietăţile lui chimice sînt influenţate de existenţa celor două nuclee aromatice. Se poate nitra, clorura, bromura, sulfona etc., ca oricare hidrocarbură aromatică. Suportă temperaturi ridicate fără modificări; de aceea se foloseşte în industrie ca lichid transportor de căldură.

Unii derivaţi ai bifenilului sînt utilizaţi în industria coloranţilor.

Fenilmetanii sînt derivaţi de substituţie ai metanului cu 2,3 sau 4 radicali fenil.

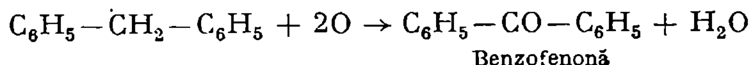
Difenilmetanul, $C_6H_5—CH_2—C_6H_5$, se obţine uşor prin acţiunea clorurii de aluminiu asupra unui amestec de benzen şi diclormetan (reacţia Friedel-Crafts) :



$$2C_6H_6 + CH_2Cl_2 \xrightarrow{(AlCl_3)} C_6H_5-CH_2-C_6H_5 + 2HCl$$

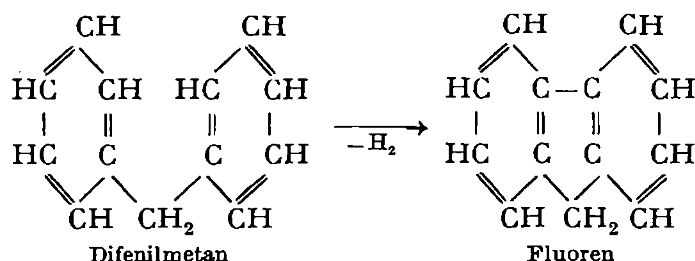
Difenilmetanul este o substanţă cristalină cu miros de portocale; fierbe la 262°C. Din punct de vedere chimic prezintă proprietăţi atît ale benzenului, cît şi ale grupei CH_2.

Atomii de hidrogen ai acestei grupe sînt foarte mobili şi pot fi uşor înlocuiţi. Astfel, sub acţiunea oxidanţilor se obţine o cetonă, benzofenona :



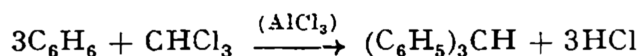
$$C_6H_5-CH_2-C_6H_5 + 2O \rightarrow \underset{\text{Benzofenonă}}{C_6H_5-CO-C_6H_5} + H_2O$$

Sub acţiunea temperaturii ridicate, difenilmetanul suferă o dehidrogenare şi rezultă fluoren :



Difenilmetanul este folosit în industria coloranţilor şi în parfumerie.

Trifenilmetanul, $(C_6H_5)_3CH$, se poate obţine prin condensarea benzenului cu cloroform, în prezenţa clorurii de aluminiu (reacţia Friedel-Crafts) :



$$3C_6H_6 + CHCl_3 \xrightarrow{(AlCl_3)} (C_6H_5)_3CH + 3HCl$$

Este o substanţă cristalină, incoloră, care se topeşte la 92,5°C. Atomul de hidrogen din grupa CH este foarte activ : el poate fi înlocuit, de exemplu, cu o grupă alcoolică, trifenilmetanul trecînd în trifenilcarbinol, $(C_6H_5)_3C{-}OH$, sau cu un atom de clor, cu formare de trifenilclormetan, $(C_6H_5)_3\ C{-}Cl$.

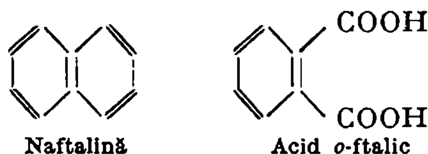
Trifenilmetanul şi derivaţii lui sînt produse importante pentru industria coloranţilor.

HIDROCARBURI AROMATICE POLINUCLEARE CU NUCLEE CONDENSATE

Naftalina sau *naftalenul*, $C_{10}H_8$, este cel mai simplu reprezentant al hidrocarburilor polinucleare condensate.

Scheletul moleculei de naftalină este format din două nuclee benzenice condensate. Această structură a moleculei de naftalină a fost dovedită prin reacţii de oxidare.

Prin oxidarea parţială a naftalinei rezultă acidul *o*-ftalic, o substanţă formată dintr-un nucleu aromatic de care sînt legate două grupe carboxil în poziţia *orto* :

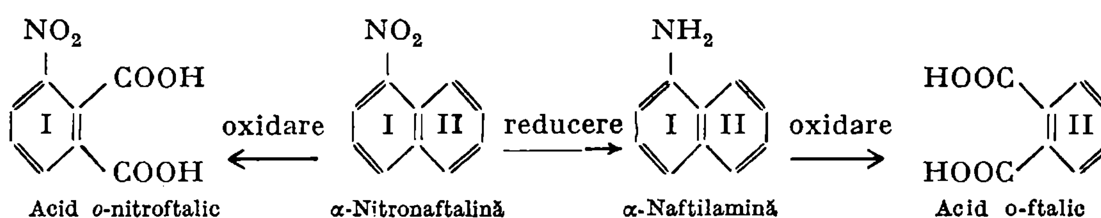


Naftalină Acid *o*-ftalic

Aceasta dovedeşte că naftalina conţine un nucleu benzenic şi că ceilalţi atomi de carbon din moleculă sînt legaţi de acest nucleu numai în două locuri, în poziţia *orto*.

Pentru a demonstra existența celui de al doilea nucleu benzenic din moleculă, naftalina este în prealabil nitrată în anumite condiții, pentru a se obține α-nitronaftalina.

Prezența grupei $—NO_2$ scade reactivitatea nucleului de care este legată. De aceea, dacă α-nitronaftalina este oxidată se obține acidul *o*-nitroftalic corespunzător. (S-a păstrat nucleul benzenic de care era legată grupa $—NO_2$.) Prin reducere, α-nitronaftalina trece în α-aminonaftalină (α-naftilamină). Prezența grupei $—NH_2$ accentuează reactivitatea nucleului de care este legată. De aceea, prin oxidarea ulterioară a α-naftilaminei se formează acidul *o*-ftalic. (S-a menținut nucleul benzenic care nu conține grupa $—NO_2$.)



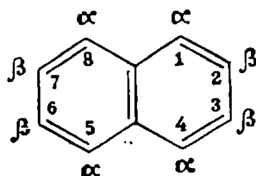
De aici reiese că molecula naftalinei este formată din două nuclee benzenice legate între ele prin doi atomi de carbon așezați în poziție *orto*.

Molecula naftalinei conține cinci duble legături, fapt dovedit prin formarea, la hidrogenare, a decahidronaftalinei, $C_{10}H_{18}$, o hidrocarbură cu două cicluri saturate :



$$C_{10}H_8 + 5H_2 \rightarrow C_{10}H_{18}$$

Formula naftalinei, stabilită de *E. Erlenmeyer* (1866), se aseamănă cu formula benzenului stabilită de Kekulé. Spre deosebire, însă, de benzen, cele opt grupe CH ale naftalinei nu sînt echivalente între ele ; sînt echivalente pozițiile 1,4,5,8, adică imediat vecine atomilor de carbon comuni nucleelor benzenice (poziții notate cu α), și mai sînt echivalente pozițiile 2,3,6,7 (poziții notate cu β) :



Prin urmare, spre deosebire de benzen, naftalina poate forma doi derivați monosubstituiți izomeri. Fapte experimentale confirmă aceste constatări. De la naftalină derivă un număr mai mare de derivați polisubstituiți izomeri decît în cazul benzenului. Astfel, există 10 derivați disubstituiți izomeri, cînd substituenții sînt identici, și 14 izomeri cînd substituenții sînt diferiți. Poziția 1,8 se numește *peri*.

În molecula naftalinei există 11 legături C—C, însă numai 10 electroni π proveniți de la cei 10 atomi de carbon. Repartizarea electronilor π este simetrică între cele două inele din moleculă, formînd un fel de *decet* de electroni (care are un caracter aromatic mai slab decît sextetul de electroni ai nucleului benzenic) :



Analize cu raze X au arătat că molecula naftalinei este plană, iar legăturile din inele sînt inegale, legăturile $\alpha - \beta$ fiind ceva mai scurte decît celelalte.

În mod curent, însă, pentru reprezentarea reacțiilor se folosește tot formula clasică a lui Erlenmeyer.

Naftalina se găsește în uleiurile medii provenite de la distilarea gudroanelor de cărbuni, din care se extrage prin cristalizare. Pentru purificare, naftalina este distilată cu vapori de apă și apoi sublimată.

Naftalina este o substanță albă, cristalizată în foițe, cu miros caracteristic pătrunzător. Se topește la 80°C și fierbe la 218°C. Este volatilă și sublimează ușor. Nu se dizolvă în apă, dar este solubilă în alcool, benzen etc. Arde cu fum mult.

Ca orice hidrocarbură aromatică, naftalina dă numeroase r e a c ț i i de s u b s t i t u ț i e. Astfel, sub *acțiunea clorului*, la temperatură ridicată, se formează α-clornaftalina. Izomerul β-clornaftalina nu se obține decît prin metode indirecte :

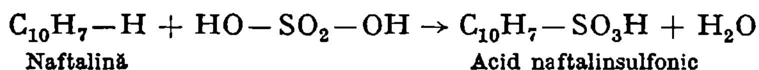


α-Clornaftalină β-Clornaftalină

Energia de conjugare a naftalinei este de 61 kcal/mol, deci mai mică decît energia de conjugare a două nuclee benzenice. Așa se explică faptul că sistemul aromatic la naftalină este mai puțin stabil decît la benzen. O dovadă este adiția unor atomi, care se desfășoară mult mai ușor. Astfel, trecerea naftalinei în tetrahidronaftalină necesită un consum numai de 25 kcal/mol (un nucleu se menține aromatic).

Obținerea cu mai multă ușurință a izomerului α decît a izomerului β se întîlnește și la prepararea altor derivați ai naftalinei.

Cu *acidul sulfuric concentrat* naftalina formează acidul naftalinsulfonic $C_{10}H_7-SO_3H$:

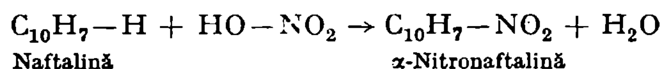


$$C_{10}H_7-H + HO-SO_2-OH \rightarrow C_{10}H_7-SO_3H + H_2O$$

Naftalină Acid naftalinsulfonic

Dacă sulfonarea se face la 100°C, rezultă acidul α-naftalinsulfonic, pe cînd la 160°C se obţine acidul β-naftalinsulfonic.

Cu *acidul azotic concentrat* formează α-nitronaftalina, $C_{10}H_7-NO_2$:



Izomerul β-nitronaftalina se obţine prin metode indirecte.

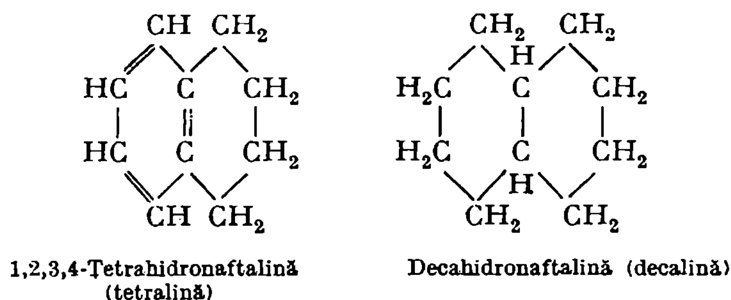
În condiţii mai energice de sulfonare sau nitrare pot fi substituiţi doi sau trei atomi de hidrogen, obţinîndu-se acizii naftalin-di- şi trisulfonici, respectiv di- şi trinitronaftalina.

Reacţiile naftalinei cu acidul sulfuric şi cu acidul azotic sînt mult folosite în tehnică pentru obţinerea produselor respective, necesare fabricării coloranţilor organici, tananţilor sintetici, lacurilor şi vopselelor etc. Naftalina ca atare mai este folosită şi ca insecticid.

Oxidanţii energici transformă naftalîna în acid *o*-ftalic. Oxidarea naftalinei se produce cu mai multă uşurinţă decît la benzen. La omologii naftalinei, oxidanţii atacă catena laterală şi nu nucleul benzenic.

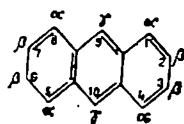
Naftalina poate da şi reacţii de adiţie. Astfel, *clorul activ* formează cu naftalina două produse de adiţie: diclorură de naftalină şi tetraclorură de naftalină. Proprietatea de a da reacţii de adiţie este mai accentuată la naftalină decît la benzen; deci naftalina are un caracter mai nesaturat.

Cea mai importantă reacţie de adiţie a naftalinei este *hidrogenarea.* Naftalina, prin hidrogenare, formează, după condiţiile în care are loc reacţia de adiţie, dihidronaftalina, tetrahidronaftalina şi decahidronaftalina; ultimii doi compuşi, cunoscuţi sub numele de *tetralină* şi *decalină,* sînt valoroşi dizolvanţi:



1,2,3,4-Tetrahidronaftalină (tetralină) Decahidronaftalină (decalină)

Antracenul, $C_{14}H_{10}$, este o hidrocarbură aromatică cu trei nuclee condensate; deci are două perechi de atomi de carbon comuni:

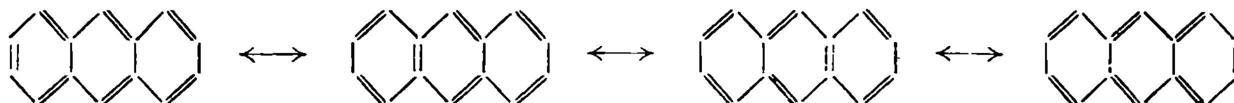


Molecula antracenului conține șapte duble legături astfel repartizate, încît rezultă două nuclee benzenice, iar al treilea nucleu, numai cu două duble legături conjugate. Această formulă, ca și formula lui Kekulé a benzenului, are unele neajunsuri; de exemplu, prevede un număr mai mare de derivați monosubstituiți izomeri decît există în realitate. Ea se folosește însă în mod curent, deși calculele mecanicii cuantice prevăd pentru antracen o formulă electronică mai corespunzătoare proprietăților lui:



În molecula antracenului există 14 electroni π repartizați în cele trei cicluri benzenice. Prin urmare, densitatea electronilor π la antracen este $14/3 = 4,6$ pentru fiecare ciclu, deci mai mică decît la naftalină (5 electroni π pe ciclu) cum și la benzen (6 electroni π pe ciclu).

Densitatea maximă de electroni este la legăturile 1,2; 3,4; 5,6 și 7,8; după cum reiese și din cele patru structuri limită ale antracenului:



Măsurătorile distanțelor interatomice confirmă cele arătate; se observă că unde densitatea de electroni este mare, distanța între atomii de carbon este mică.

Reactivitatea deosebit de mare a atomilor de carbon 9 și 10, pentru care teoria legăturilor de valență nu dă explicații, ar putea fi lămurită ținînd seamă de energia de conjugare a antracenului de 86 kcal/mol și că prin anularea conjugării la nucleul din mijloc (ceea ce necesită o energie de 14 kcal/mol), rămîn cele două nuclee laterale, benzenice (avînd o energie de conjugare de 72 kcal/mol). Faptul că în modul acesta sistemul dobîndește o mare stabilitate dovedește că atomii 9 și 10 de carbon sînt favorizați în reacție.

Ca și în cazul naftalinei, antracenul nu are toți atomii de carbon echivalenți. Sînt echivalenți atomii de carbon din pozițiile 1,4,5,8, numite α, cum și cei din pozițiile 2,3,6,7, numite β. Pozițiile 9 și 10, numite *mezo* (uneori γ), se deosebesc de pozițiile precedente; ele sînt mai ușor atacate în reacțiile chimice. De aici rezultă că de la antracen se obțin trei derivați monosubstituiți izomeri.

Antracenul se găsește în fracțiunea grea a gudroanelor de cărbuni (uleiul de antracen), de unde se extrage prin cristalizare și purificare. Se poate obține și prin diferite sinteze.

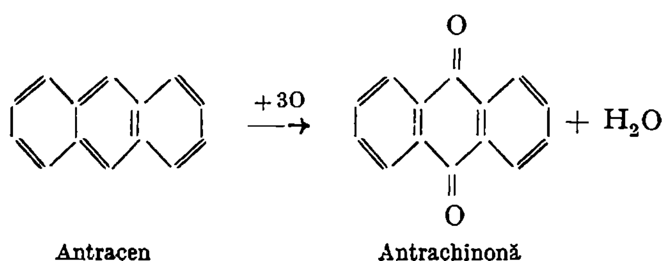
El cristalizează în foițe incolore, cu fluorescență albastră. Se topește la 216,6°C și fierbe la 341°C. Este greu solubil în alcool și eter; se dizolvă însă bine în benzen, la temperatura de fierbere.

Antracenul este mai reactiv decît naftalina. El formează de preferință reacții de adiție.

Prin *hidrogenarea* antracenului rezultă 9,10-dihidroantracenul.

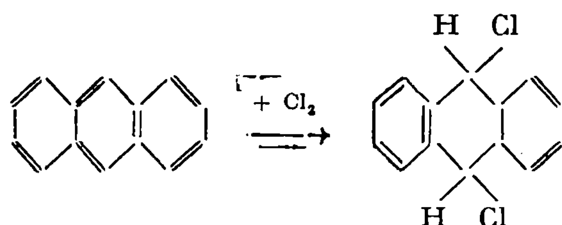
În condiții energice de hidrogenare (hidrogenare catalitică), reducerea antracenului este mai înaintată (se pot adiționa chiar pînă la opt atomi de hidrogen).

Prin *oxidarea* antracenului (cu anhidridă cromică) se obține cantitativ antrachinonă:



Industrial, reacția se realizează catalitic trecînd un amestec de vapori de antracen și aer peste catalizator de pentoxid de vanadiu la circa 300°C.

Prin *acțiunea clorului* sau a *bromului*, la 0°C, rezultă derivați dihalogenați de adiție în pozițiile 9 și 10:

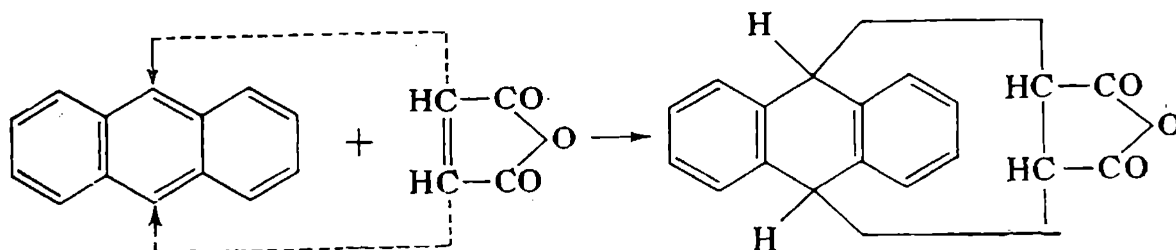


La temperatura obișnuită sau la slabă încălzire rezultă un derivat halogenat de substituție în poziția 9.

Derivații α- și β-halogenați se obțin numai pe cale indirectă.

Antracenul poate da de asemenea *reacții de nitrare* și *de sulfonare*.

Antracenul poate da *sinteze dien*, de exemplu cu anhidrida maleică:



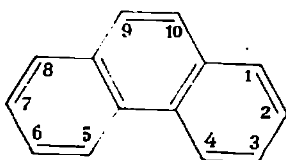
Faptul că antracenul dă de preferință reacții de adiție și mai rar reacții de substituție îl apropie mai mult de hidrocarburile nesaturate

decît de hidrocarburile aromatice, ca de exemplu fenantrenul şi naftalina, a căror comportare este mai apropiată de a benzenului.

Antracenul are o deosebită importanţă pentru fabricarea materiilor prime folosite în industria coloranţilor, cum sînt antrachinona şi alizarina.

Fenantrenul, $C_{14}H_{10}$, este un izomer al antracenului.

Molecula fenantrenului conţine trei nuclee aromatice condensate. Însă, spre deosebire de antracen, la care condensarea nucleelor benzenice se face în linie dreaptă — *condensare liniară* —, la fenantren, condensarea se face în unghi — *condensare angulară* :



Fenantrenul formează un număr mare de izomeri, şi anume 5 derivaţi monosubstituiţi izomeri, 25 derivaţi disubstituiţi izomeri etc. Ca şi antracenul, se găseşte în fracţiunea grea a gudroanelor de cărbuni, de unde se extrage.

Este o substanţă cristalină, albă, care se topeşte la 100°C şi fierbe la 340°C.

Fenantrenul are un caracter mai slab aromatic decît naftalina. Cele mai reactive poziţii sînt poziţiile 9 şi 10 ; de aceea, derivaţii în aceste poziţii se formează mai uşor decît izomerii lor (de obicei, însă, sînt amestecaţi cu proporţii mici din ceilalţi izomeri).

Importanţa fenantrenului în tehnică este redusă; în natură, însă, se găsesc multe substanţe de importanţă biologică care conţin în moleculă scheletul fenantrenic (unii acizi din răşini, alcaloizi etc.).

PETROLUL

COMPOZIŢIA ŞI CLASIFICAREA PETROLULUI

Petrolul brut (numit şi ţiţei) este un produs de natură organică, care se găseşte în pămînt, formînd zăcăminte. El este un lichid vîscos, a cărui culoare variază de la galben-verde pînă la negru, avînd reflexe colorate diferit. Mirosul petrolului este caracteristic. Densitatea lui este cuprinsă între 0,750 şi 0,970. Petrolul nu este solubil în apă.

Formarea petrolului. Dintre diferitele teorii asupra formării petrolului, teoria originii organice este cea mai acceptată. Conform acestei teorii petrolul s-a format din mîlul rezultat din resturi de plante şi animale inferioare din apele mărilor (*plancton*), care, prin depunere la mare

adîncime în fundul apelor, în decurs de milioane de ani, a suferit procese de descompunere şi transformare. Aceste procese s-au produs în absenţă de aer şi sub influenţa căldurii terestre, a presiunii ridicate şi, probabil, a unor bacterii anaerobe. Rol important se pare că revine şi mîlului mineral drept catalizator al unor procese chimice de transformare a grăsimilor.

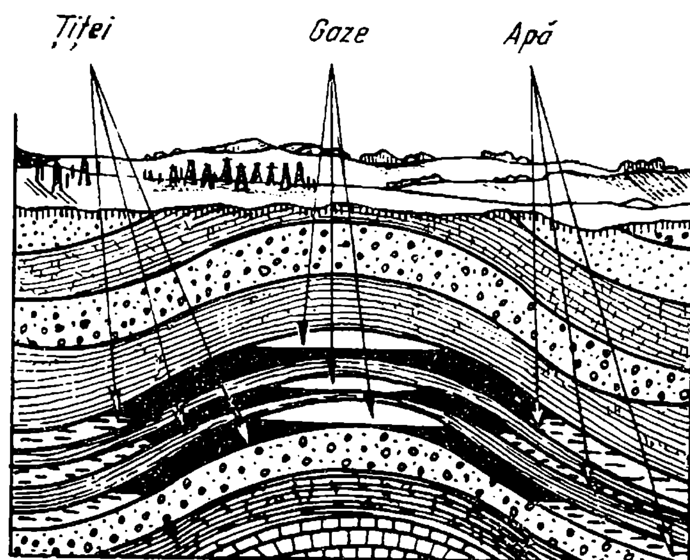


Fig. 61. Zăcăminte de petrol brut (ţiţei).

Mîlul negru unsuros de pe fundul apelor stătătoare, format din materii organice în putrefacţie şi din mîl mineral, se numeşte *sapropel*. El constituie primul stadiu de transformare a substanţelor organice care are loc în timpul sedimentării şi stă la baza formării bitumului în etapa următoare, mai lungă, cînd se produc transformări biochimice şi geochimice.

Formarea zăcămintelor de petrol are loc ulterior, în urma unor procese de migraţie şi acumulare prin care au luat naştere concentraţii mari de petrol în sectoare relativ mici din scoarţa pămîntului.

Petrolul se găseşte în zăcăminte primare sau în zăcăminte secundare, în care el a pătruns prin migrare din zăcămintele primare sub acţiunea presiunii gazelor. (Rocile de înmagazinare, cum sînt calcarul, gresia, dolomitul, marnele şi nisipul, au totdeauna pori şi fisuri).

După pătrunderea în roca rezervor, petrolul poate să se separe de apă şi de gaze care îl însoţesc formînd trei straturi distincte, el aşezîndu-se în acelaşi rezervor, sub gaze şi deasupra apei (fig. 61). În zăcămînt, petrolul se găseşte sub presiune din cauza hidrocarburilor gazoase dizolvate în petrol.

Ţara noastră este bogată în petrol. Principalele noastre zăcăminte de petrol se găsesc în Oltenia (la Tg. Jiu), Muntenia (cîmpul petrolifer Dîmboviţa-Prahova şi cel din Piteşti), Moldova (zona petroliferă Bacău). În prezent se continuă cercetările în vederea descoperirii altor zăcăminte de petrol, prin a căror exploatare raţională industria noastră petrolieră să ia o dezvoltare crescîndă.

Exploatarea petrolului. Petrolul se extrage din zăcăminte prin sonde. Săparea sondelor se face prin metode mai vechi de izbire, sau prin metode mai noi de foraj rotativ. Ca metode de extracţie se cunosc : erupţia naturală, erupţia forţată şi extracţia mecanică (pompare).

Erupţia naturală se produce cînd presiunea ţiţeiului în zăcămînt este suficient de mare ca să-l ridice prin sondă, pînă la suprafaţă. Cînd presiunea în zăcămînt nu este suficient de mare, atunci ridicarea petrolului la suprafaţă este ajutată prin introducere de aer sau gaze

comprimate pînă în zăcămînt. Cu toate acestea, la un moment dat, zăcămîntul de petrol trebuie să fie exploatat prin pompare. Multe zăcăminte, chiar de la început nu au presiune suficientă pentru o erupție naturală sau ajutată și deci trebuie exploatate prin pompare.

Compoziția petrolului. Petrolul este un amestec de hidrocarburi (hidrocarburi gazoase și solide dizolvate în hidrocarburi lichide), care mai conține și alți diferiți compuși, în proporții mici, ca de exemplu: compuși cu oxigen, compuși cu sulf, compuși cu azot și diferite substanțe minerale.

Nefiind o substanță unitară, petrolul brut nu are punct de fierbere constant.

Variația, în limite destul de largi a proprietăților petrolului : culoarea, densitatea, vîscozitatea, este o urmare a varietății compoziției chimice a componentelor, cum și a proporțiilor în care se găsesc.

Hidrocarburile existente în petrol fac parte din următoarele clase : alcani, cicloalcani și hidrocarburi aromatice. Petrolul nu conține hidrocarburi aciclice nesaturate (acestea apar însă în unele produse de cracare).

a) A l c a n i i intră în proporția cea mai mare în petrol. Ei se găsesc mai ales în fracțiunile ușoare. Astfel, gazele de sondă sînt alcătuite aproape numai din alcani inferiori care se găsesc amestecați în zăcămînt (adeseori ei erup din pămînt formînd gaze naturale). În fracțiunile cu puncte de fierbere mai înalte (fracțiuni medii) proporția de alcani scade. Însă „parafina", care este o fracțiune obținută prin distilarea păcurii, este formată din alcani cu număr mare de atomi de carbon (chiar peste 100).

b) C i c l o a l c a n i i (n a f t e n e l e) se găsesc de asemenea în proporție mare. În petroluri există numai naftene cu cicluri de C_5 și C_6. În fracțiunile inferioare se găsesc derivați ai ciclopentanului și ciclohexanului cu una sau mai multe catene alchilice de lungimi variate. În fracțiunile superioare sînt prezente naftene policiclice cu 2—6 cicluri, în a căror molecule se găsesc și catene alchilice.

c) H i d r o c a r b u r i l e a r o m a t i c e se găsesc în proporție mai redusă decît celelalte hidrocarburi. Totuși, proporția lor în petrol variază în limite foarte largi. Astfel, în fracțiunile ușoare se găsesc în proporție de 10—25% hidrocarburi aromatice monociclice; în fracțiunile superioare, care fierb peste 200°C, crește conținutul în compuși cu mai multe nuclee aromatice. Cu cît conținutul în hidrocarburi aromatice din fracțiunile grele este mai mare, cu atît petrolul respectiv conține mai mult asfalt.

Dintre celelalte clase de substanțe organice care se găsesc în petrol, se menționează *compușii cu oxigen* : acizi grași, acizi naftenici și fenoli, care imprimă petrolului caracter acid; *compușii cu sulf* : hidrogen sulfurat, mercaptani etc., care imprimă petrolului miros neplăcut; *compușii cu azot*, care au caracter bazic; diferite substanțe organice cu structură complexă denumite *asfaltene*.

Clasificarea petrolurilor. Pe baza compoziției chimice, respectiv a predominării unor categorii de hidrocarburi, petrolurile au fost clasificate în mai multe tipuri :

1. *Petrol parafinos*, caracterizat prin procentul mai ridicat în alcani (pînă la 78%), așa cum sînt în general petrolurile americane.

2. *Petrol asfaltos*, caracterizat prin procentul mare de hidrocarburi aromatice (în fracțiunile ușoare) cît și de substanțe asfaltoase, așa cum sînt petrolurile din Caucaz (U.R.S.S.).

3. *Petrol de tip intermediar*, caracterizat prin procentul mare fie de cicloalcani, fie de alcani și hidrocarburi aromatice.

Această clasificare nu este însă rigidă, ei numai de orientare ; există și clasificări după alte criterii.

În țara noastră, cele mai numeroase sînt petrolurile parafino-nafteno-aromatice (52%), cărora le urmează, în ordinea frecvenței, petrolurile parafino-naftenice (37%), nafteno-aromatice (8%) și parafinice (3%).

Caracteristic petrolurilor românești este abundența compușilor aromatici, în deosebi în fracțiunile inferioare ; de aceea benzinele românești conțin 10—20% hidrocarburi aromatice. De asemenea, caracteristic este conținutul foarte redus de asfaltene și de compuși cu sulf.

PRELUCRAREA PETROLULUI

Petrolul brut extras din pămînt este impurificat cu apă și substanțe minerale în suspensie, a căror separare se face de obicei înainte de prelucrare. Operațiile la care este supus petrolul se grupează în :

— *procedee de fracționare* (care constau în desbenzinarea gazelor de sondă, distilarea fracționată și rafinarea distilatelor) ;

— *procedee de transformare chimică a unor fracțiuni* (care se bazează pe fenomenul de descompunere sau de condensare a moleculelor componentelor din fracțiuni).

PRELUCRAREA PRIMARĂ A PETROLULUI

Dezbenzinarea gazelor de sondă. Petrolul brut extras din sonde este însoțit de hidrocarburi gazoase care formează așa-numitele *gaze de sondă*. De aceea, prima operație la care este supus petrolul, după extragerea lui din zăcămînt, este îndepărtarea gazelor de sondă.

O dată cu gazele propriu-zise sînt, însă, antrenate din petrolul brut și o parte din hidrocarburi condensabile la presiunea atmosferică : izopentanul, *n*-pentanul și omologii lui superiori pînă la octan și nonan. Aceste hidrocarburi, împreună cu o parte din butan și proporții reduse de propan, sînt separate prin diferite metode din gazele de sondă (operație denumită *desbenzinare*) și formează *gazolina*.

Din gazolină se poate obține un amestec de propan și butan, care, comprimat în butelii, este distribuit pentru consum („*aragaz*“), precum și un concentrat de izopentan, folosit la fabricarea benzinelor de avion.

Amestecul de hidrocarburi gazoase C_1—C_4 (*gaze sărace*) rămas din gazele de sondă este folosit de obicei drept combustibil la locul de producție sau transportat prin conducte pentru alte întrebuințări.

Distilarea fracționată a petrolului. Se deosebesc următoarele etape :

1. *Fracționarea petrolului prin distilare la presiune normală* (*distilare primară*) se face în instalații speciale prevăzute cu coloane de dis-

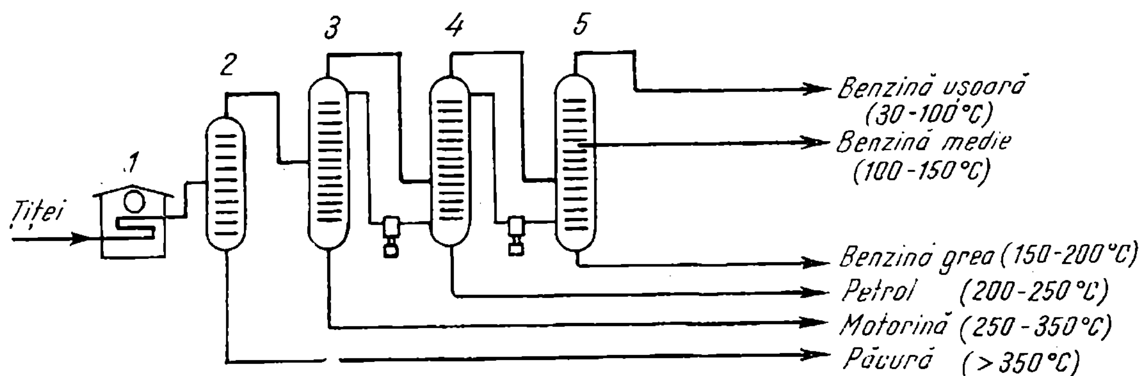


Fig. 62. Distilarea fracționată primară a țițeiului :
1 — cuptor ; *2, 3, 4, 5* — coloane de distilare.

tilare de diferite sisteme. Prin distilarea petrolului se obțin fracțiuni cu puncte de fierbere pînă la 370°C (fig. 62).

Benzinele formează prima fracțiune obținută la distilarea petrolului. Ele sînt lichide incolore cu miros eterat, alcătuite din hidrocarburi C_5—C_{10}, care distilă între 30 și 200°C. În ce privește separarea după punctele de fierbere se deosebesc : *benzina ușoară*, fracțiunea care distilă între 30 și 100°C; *benzina medie I*, între 100 și 125°C, și *benzina medie II*, între 125 și 150°C ; *benzina grea I*, între 150 și 175°C, și *benzina grea II*, între 175 și 200°C.

Componentele principale ale benzinelor sînt alcani (40—75%) și cicloalcani (20—60%) cu C_5—C_{10}. Conținutul de hidrocarburi aromatice al benzinelor este, în medie, 10—12%. Sînt însă și unele petroluri care dau benzine ce conțin chiar pînă la 40% hidrocarburi aromatice.

Benzinele se folosesc în special drept carburanți pentru motoare cu explozie, apoi ca dizolvanți, agenți de extracție etc.

Cifra octanică. Una din proprietățile importante ale benzinelor drept carburanți este *detonanța*. Prin detonanță se înțelege explozia, respectiv zgomotul care apare în timpul funcționării motorului cu explozie, cauzat nu de un efect mecanic, ci de aprinderea prea devreme a amestecului benzină-aer la faza de compresie. Aceasta are consecință lovirea în piston înainte de a fi ajuns la cursa maximă.

Apariția acestor arderi detonante depinde de construcția motorului, de condițiile de lucru, dar mai ales de calitatea carburantului.

Pentru a mări puterea unui motor prin compresie mai mare, cum și pentru reducerea consumului de carburant, se prepară benzine cît mai antidetonante. Ca măsură pentru calitatea unei benzine în ce privește detonanța se folosește *cifra octanică*.

Detonanța unei benzine se ia în comparație cu aceea a unor substanțe de referință. În acest scop se folosește *izooctanul*, considerat cu cifră octanică 100, și *heptanul normal*, considerat cu cifră octanică 1. Cifra octanică a unei benzine este aceea care indică conținutul procentual în izooctan al unui amestec de izooctan cu *n*-heptan, avînd aceeași detonanță ca benzina cercetată.

Detonanța hidrocarburilor din aceeași serie depinde de masa moleculară (punctul de fierbere). Cele mai detonabile sînt alcanii liniari, iar cele mai puțin detonabile, cicloalcanii (naftenele), alchenele, hidrocarburile aromatice și, în special, izoalcanii.

Antidetonanța carburanților de automobile și avioane este mult accentuată prin adăugarea unor cantități mici de inhibitori. În acest scop se folosește tetraetil-plumb, $(C_2H_5)_4$ Pb, căruia i se mai adaugă 1,2-dicloretan sau 1,2-dibrometan (în vederea evitării depunerii plumbului în cilindrul motorului).

P e t r o l u l l a m p a n t este un lichid incolor, cu ușoară fluorescență. El este alcătuit din componenți care distilă între 200 și 250°C. *Petrol I* este fracțiunea 200—230°C, iar *petrol II* fracțiunea 230—250°C. Componenții sînt în mare parte hidrocarburi cu C_{10}—C_{15}, alături de care se mai găsesc compuși cu oxigen (acizi, fenoli) și compuși cu sulf.

Dintre hidrocarburi s-au putut separa din petrolul lampant atît hidrocarburi saturate aciclice cu molecule mai mari decît C_{10}, cît și hidrocarburi aromatice (în proporții de 20—50%). De asemenea și procentul de hidrocarburi naftenice este destul de ridicat.

În afară de întrebuințarea lui uzuală pentru iluminat și încălzit, petrolul lampant este folosit tot mai mult drept carburant pentru motoare cu explozie, pentru turboreactoare de aviație (în amestec cu benzină grea) și pentru rachete cosmice (în amestec cu oxigen).

M o t o r i n a este alcătuită din componenți care distilă între 250 și 290°C, formînd *motorina I*, și între 290 și 350°C, formînd *motorina II*. Este un lichid galben-brun. Hidrocarburile care o compun sînt cu C_{12}—C_{20}, atît cele cu caracter saturat (aciclice și ciclice) cît și cele aromatice, proporția lor variind foarte mult. Principalii compuși cu oxigen prezenți în motorine sînt acizii naftenici și acizii grași (cazul motorinelor din petrolurile din țara noastră).

Motorina este întrebuințată mai ales drept combustibil pentru motoarele Diesel și pentru instalații termice cu injectoare. Ea se mai folosește ca lubrifiant pentru mașini frigorifere, drept component lichid pentru fabricarea unsorilor consistente etc.

P ă c u r a este reziduul care rămîne de la distilarea petrolului brut. Este un lichid vîscos, de culoare neagră, alcătuită din hidrocarburi cu puncte de fierbere mai mari de 350°C. Cantitativ, reprezintă aproximativ jumătate din petrolul supus distilării primare. Prin prelucrarea mai departe a păcurii se obțin : uleiurile, parafina și asfaltul.

Păcurile provenite din petroluri cu caracter diferit au proprietăți diferite ; de aceea, și utilizarea lor este variată. Astfel, unele păcuri se folosesc drept combustibil în motoare Diesel (în amestec cu motorina) sau la instalații termice cu injectoare ; altele sînt supuse unor tratamente, fie pentru extragerea uleiurilor (prin distilare), fie pentru obținerea benzinelor (prin cracare).

2. *Fracționarea păcurii prin distilare la presiune redusă* (*distilare secundară*) se face pentru a coborî temperatura de fierbere a componenților care la presiune normală nu pot fi distilați deoarece se descompun. Prin această fracționare a păcurii (fig. 63) se obțin *motorine*, mai ales grele, și *uleiuri*, lichide vîscoase, incolore sau colorate de la galben pînă la brun.

Uleiurile sînt alcătuite din hidrocarburi cu C_{20}—C_{50}, cu structură complexă, conținînd în cea mai mare parte cicluri aromatice și naftenice.

Spre deosebire de alte fracțiuni petroliere, uleiurile nu sînt diferențiate după domeniul temperaturilor de fierbere, ci după *viscozitate*, care este cea mai importantă caracteristică a unui lubrifiant. Uleiurile se întrebuințează pentru ungerea mașinilor și a motoarelor cu abur și cu explozie, pentru izolarea electrică, la transformatoare.

Folosirea lubrifianților pentru scopuri fundamental diferite ((motoare Diesel, motoare cu abur, automobile, mecanisme de ceasornice etc.)

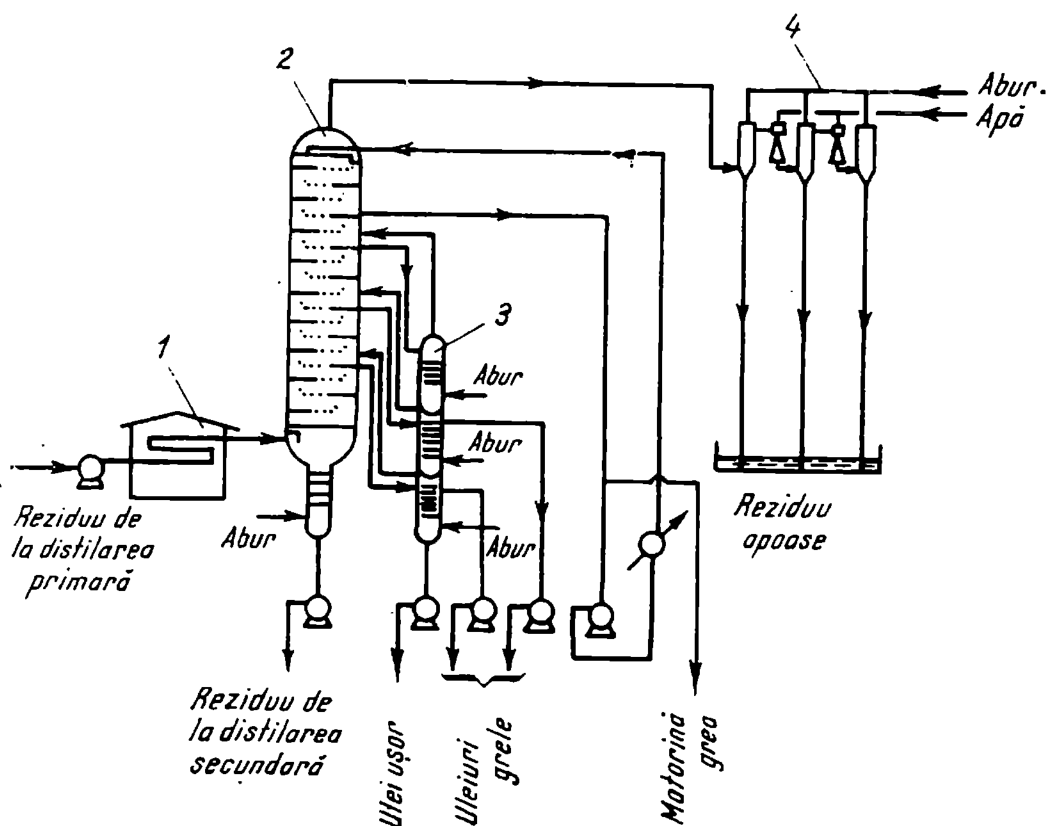


Fig. 63. Distilarea fracționată secundară :
1 — cuptor; *2* — coloană cu vid; *3* — coloană de reflux; *4* — instalație de evacuare.

necesită și calități deosebite. Deoarece calitățile cerute nu pot fi obținute însă numai prin alegerea fracțiunii petroliere, se folosesc adaosuri fie de uleiuri de proveniență animală sau vegetală (*uleiuri compoundate*), fie de așa-numiții *aditivi*, substanțe care în doze mici influențează esențial cali-

tățile unui ulei (viscozitate, comportare la temperaturi joase sau înalte, stabilitate la oxidare etc.).

P a r a f i n a se obține din produsele distilării secundare a unei păcuri parafinoase. Separarea parafinei de uleiuri se face prin răcire la temperatură joasă în vederea cristalizării ei, după care urmează separarea cristalelor de parafină prin filtrare, tot la temperatură joasă, sau uneori prin centrifugare.

Din punctul de vedere al compoziției chimice, parafina este formată dintr-un amestec complex de alcani cu număr mare de atomi de carbon ($C_{21}-C_{30}$).

Parafina este o masă semiopacă, insolubilă în apă și alcooli, solubilă în benzen, sulfură de carbon etc. Calitățile parafinei (parafină pentru chibrituri, parafină moale, parafină semitare și parafină tare) sînt determinate de punctul de congelare, conținutul în uleiuri, dar și de culoare și miros. În funcție de aceste calități, parafina se întrebuințează în cantități mari la fabricarea lumînărilor, pentru impermeabilizarea țesăturilor și a hîrtiei, ca adaos la pulberi și explozivi, drept component la fabricarea cerurilor, ca izolant electric etc.

V a s e l i n a b r u t ă sau p e t r o l a t u m este un produs alifios, microcristalin, care se obține din reziduurile de la distilare, bogate în produse parafinoase. Prin rafinare se obține apoi vaselina farmaceutică, de culoare galbenă sau albă (punct de picurare 35—60°C). Vaselina este folosită în medicină și cosmetică, iar în tehnică ca lubrifiant și agent anticorosiv.

Vaselina artificială se prepară prin dizolvarea parafinei, cu adaos de cerezină, în uleiuri minerale rafinate. Ea este inferioară calitativ vaselinei naturale.

A s f a l t u l sau b i t u m u l se obține ca reziduu de distilarea păcurii sau de la oxidarea acesteia. El este o masă neagră, moale, plastică și lipicioasă, care pe măsură ce distilarea este înaintată devine din ce în ce mai dură. Asfaltul, din punct de vedere chimic, este un amestec de hidrocarburi grele, mai ales aromatice cu multe cicluri, apoi acizi și rășini cu molecule mari și alte diferite substanțe ce conțin oxigen. El este întrebuințat pentru impregnarea cartonului (carton asfaltat), pentru etanșarea mufelor și conductelor din industria chimică, ca liant pentru brichete, ca mijloc rudimentar de protecție a fierului contra ruginii, ca material izolant, sau, în amestec cu asfaltul natural, la pavarea drumurilor.

C e r e z i n a, numită și *ceară de pămînt*, este un produs alcătuit din alcani cu $C_{33}-C_{50}$. Ea se separă din petrol fie în zăcămînt, fie în timpul transportului. Rafinată, are ca domeniu de topire 65—80°C. Este folosită ca adaos la parafină sau pentru scopuri similare parafinei.

Rafinarea produselor petroliere. Procedeele de distilare permit obținerea din petrolul brut a unor fracțiuni cu anumite domenii de fierbere adecuate scopului folosirii. Ele nu influențează însă compoziția chimică a produselor, respectiv conținutul în alcani, naftene și aromate. Aceasta este însă de deosebită importanță pentru calitatea produsului.

1. *Rafinarea prin extracţie*. O îndepărtare de anumite grupe de substanţe nedorite, respectiv o separare a fracţiunii în aşa-numite „rafinate" şi „extracte", cu caracter chimic diferit, se realizează prin *extracţie*. Procedeul se bazează pe tratarea amestecului lichid ce trebuie separat, cu un dizolvant selectiv, adică cu un lichid numai parţial miscibil cu materialul tratat şi care posedă o capacitate de dizolvare cît mai diferită pentru grupele ce trebuie separate. Prin folosirea unui dizolvant selectiv se realizează o îmbogăţire a componenţilor mai solubili.

În practică, separările se realizează prin o extracţie în contra-curent în coloane umplute cu materiale cu suprafaţă mare (de exemplu inele Raschig).

Primul precedeu cu dizolvanţi selectivi este *procedeul Edeleanu*, introdus în practică în 1911, cu scopul îmbunătăţirii proprietăţilor de iluminare prin ardere a unor lampante aromatice. Extracţia hidrocarburilor aromatice se realizează cu bioxid de sulf lichid. Procedeul este aplicat astăzi nu numai pentru scopul iniţial, ci şi pentru obţinerea unor extracte de benzine aromatice, antidetonante, pentru îmbunătăţirea proprietăţii de aprindere a unor motorine (pentru motoare Diesel) etc.

Pentru obţinerea unor hidrocarburi aromatice pure din amestecuri de hidrocarburi se mai foloseşte ca dizolvant selectiv un amestec de glicol şi apă (*procedeul Udex*).

Aplicaţia cea mai importantă a procedeelor de extracţia o reprezintă *îmbunătăţirea calităţii lubrifianţilor*. Pentru obţinerea unor lubrifianţi de calitate sînt necesare ca operaţii

— îndepărtarea componenţilor asfaltoşi, care se face folosind ca dizolvant, respectiv agent de precipitare, propan lichid (în care componenţii asfaltosi sînt insolubili);

— deparafinarea, care poate fi realizată prin congelare, dar mai ales tot cu propan lichid, prin a cărui vaporizare parţială, soluţia se răceşte la —40°C, cînd are loc separarea parafinei; de asemenea se poate folosi ca dizolvant selectiv un amestec de metiletilcetonă (MEC) şi benzen;

— îmbunătăţirea indicelui de viscozitate, care poate fi realizată prin diferite procedee, ca de exemplu procedeul Edeleanu, procedeul cu furfurol, procedeul cu fenol.

2. *Rafinarea chimică*. Se aplică în vederea îmbunătăţirii calităţii (stabilitate, nocivitate, culoare, miros) produselor rezultate prin procedeele de prelucrare a petrolurilor brute. De aceea, prin rafinare se urmăreşte îndepărtarea în special a compuşilor cu oxigen (acizi graşi, acizi naftenici, fenoli), a unor compuşi cu sulf (hidrogen sulfurat, mercaptani etc.) a unor compuşi cu azot (baze piridice), a unor hidrocarburi nesaturate cu tendinţă de rezinificare etc.

Metodele de rafinare uzuale folosesc acid sulfuric, hidroxid de sodiu, soluţie de plumbit, pămînt decolorant etc. Recent sînt aplicate metode de transformare catalitică.

R a f i n a r e a c u a c i d s u l f u r i c este economică şi poate fi aplicată practic la toate produsele petroliere. Tăria acidului pentru rafinare depinde în mare măsură de tipul produsului şi scopul rafinării. O temperatură mai ridicată favorizează îndepărtarea hidrocarburilor aromatice, alchenelor şi substanţelor asfaltoase; la uleiurile vîscoase uşurează şi depunerea gudroanelor acide.

T r a t a r e a c u h i d r o x i d d e s o d i u se foloseşte pentru îndepărtarea componenţilor acizi din distilate (acizi naftenici, fenoli, hidrogen sulfurat, mercaptani etc.) sau a celor proveniţi în urma prelucrării sau rafinării acide (acid sulfuric, sulfaţi acizi de alchili, sau sulfaţi de dialchili). Tratamentul alcalin are drept urmare stabilizarea produsului petrolier faţă de transformări chimice, îmbunătăţirea culorii şi a mirosului.

D e s u l f u r a r e a se aplică produselor petroliere cum sînt benzinele şi lampantul care conţin compuşi cu sulf, ca de exemplu mercaptani. Aceştia, pe lîngă mirosul neplăcut, imprimă produsului acţiune corodantă şi diminuează calităţile de carburant.

Îndepărtarea compuşilor cu sulf, respectiv transformarea lor în compuşi mai puţin dăunători se face prin: *procedee oxidative*, prin care mercaptanii sînt transformaţi în disulfuri mai puţin dăunătoare; *procedee extractive*, prin care mercaptanii sînt solubilizaţi prin tratare cu leşii alcaline care conţin adaosuri ce îmbunătăţesc solubilizarea; *procedee de desulfurare catalitică* în fază de vapori, prin care combinaţiile cu sulf sînt transformate în H_2S, care apoi este îndepărtat prin spălare.

PRELUCRAREA SECUNDARĂ A PRODUSELOR PETROLIERE

Metodele de distilare, fracţionare, extracţie şi cristalizare sînt metode fizice adecuate separării petrolului în grupe de hidrocarburi. Însă, pentru satisfacerea cerinţelor variabile şi mereu crescînde ale consumului şi pentru o valorificare cît mai raţională a petrolului este necesară şi o transformare pe cale chimică a componenţilor săi. De multe ori s-a trecut la sinteze în vederea unor produse deosebit de valoroase.

Cracarea şi reformarea. Prin cracare se înţelege scindarea unor hidrocarburi din petrol, cu masă moleculară mare şi punct de fierbere ridicat (motorine şi reziduuri de la distilarea primară), sub influenţa unor temperaturi ridicate (450—550°C) şi, eventual, a unor catalizatori, în fracţiuni mai mici, cu puncte de fierbere mai joase.

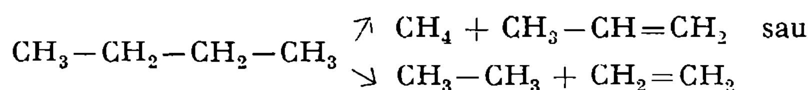
Cracarea constă din o serie de reacţii primare şi secundare, de obicei greu de separat şi de urmărit. În principiu, materialul iniţial format din compuşi cu masă moleculară mare este scindat în cîteva fracţiuni (produse intermediare). Din acestea, în continuare, rezultă apoi benzină şi gaze. Dacă, însă, aceste produse de reacţie rămîn în continuare expuse în condiţiile de cracare, intervin reacţii secundare care duc, în sens invers,

la compuşi cu masă moleculară mare, anume gudroane sau chiar cocs. Produsul final este deci o suprapunere a acestor reacţii determinat de durata şi temperatura de cracare. În practică, condiţiile de cracare trebuie astfel alese încît să rezulte o proporţie maximă de benzină şi proporţie minimă de gaze, gudroane, şi, în special, de cocs (care prin depunerea în conductele reactoarelor poate cauza întreruperea timpurie a procesului).

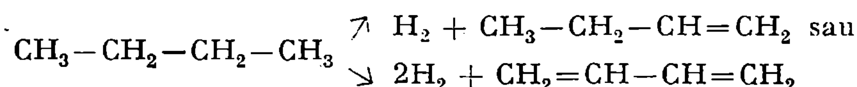
Deoarece hidrogenul existent în materia primă nu este suficient pentru saturarea tuturor hidrocarburilor rezultate la cracare, înseamnă că în produsul de cracare apar alchene şi alcadiene, care, fiind foarte reactive, pot suferi cu uşurinţă transformări ulterioare (dorite şi nedorite).

La *cracarea alcanilor*, cele mai importante r e a c ţ i i p r i m a r e sînt :

a) scindarea într-un alcan (inferior) şi o alchenă, ca de exemplu :



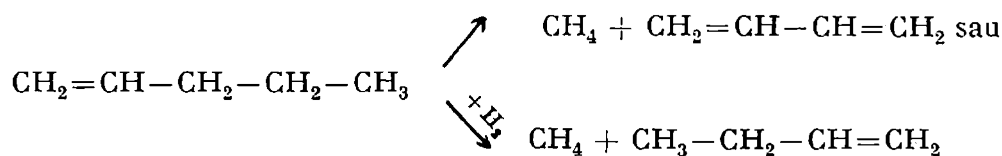
b) dehidrogenarea, ca de exemplu :



Tendinţa de dehidrogenare scade cu creşterea masei moleculare a produsului supus cracării.

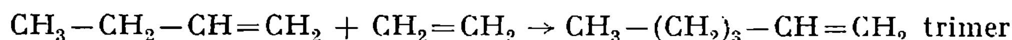
Prin r e a c ţ i i s e c u n d a r e, alchenele formate pot :

a) fie să se descompună în continuare, ca de exemplu :



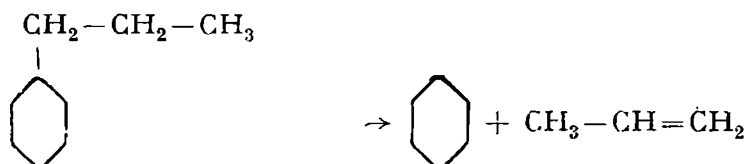
b) fie să polimerizeze, ca de exemplu :



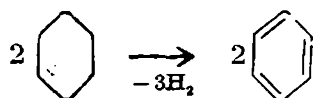


La *cracarea naftenelor*, cele mai importante r e a c ţ i i p r i m a r e sînt :

a) degradarea catenelor laterale, ca de exemplu :



b) dehidrogenarea nucleului cu formare de hidrocarburi aromatice:



La *cracarea hidrocarburilor aromatice* poate avea loc p r i m a r o degradare a catenei laterale cu formarea de hidrocarburi aromatice cu catenă laterală mai scurtă, alcani și alchene; s e c u n d a r, acestea pot fi condensate formînd gudroane și chiar cocs.

1. *C r a c a r e a t e r m i c ă* a fost primul procedeu de cracare aplicat în producție. El este folosit: a) pentru *cracarea* motorinelor și a reziduurilor de distilare; b) pentru *reformarea* benzinelor grele.

a) În *procedeele de cracare termică* se deosebesc: p r o c e s e î n f a z ă m i x t ă, la care amestecul de hidrocarburi este supus unei vaporizări parțiale, și p r o c e s e î n f a z ă d e v a p o r i, la care amestecul de hidrocarburi este supus unei vaporizări totale.

La acest din urmă procedeu pot fi prelucrate numai petroluri sau motorine și nu reziduuri mai grele. Se lucrează la temperaturi pînă la 600°C și presiune joasă. Benzina obținntă are calități antidetonante, dar este puternic nesaturată și deci nestabilă. De aceea, pentru obținerea benzinelor auto se preferă procedeul catalitic; totuși, materialul obținut prin cracare în fază de vapori poate folosi ca materie primă cu caracter nesaturat necesar industriei petrochimice.

b) *Reformarea termică* este un procedeu după care o benzină grea, cu cifră octanică mai redusă, este transformată într-o benzină cu cifră octanică ridicată. Procesul constă într-o cracare termică, la temperaturi de 500—600°C și presiuni de 40—80 ata.

Rezultate mai bune se obțin amestecînd benzina grea (eventual chiar o motorină) cu hidrocarburi condensabile și volatile (C_3 și C_4) provenite de la diferite faze de prelucrare a petrolului. În modul acesta se pot obține benzine cu cifră octanică 75—85.

2. *C r a c a r e a c a t a l i t i c ă* prezintă față de procedeele termice avantajul unei accelerări esențiale a procesului de cracare, obținerii unor randamente mai ridicate în benzine, și, în special, realizării unei calități superioare a produselor obținute.

a) *Procedeele de cracare catalitică* sînt aplicații ale catalizei eterogene (catalizatorul în stare solidă este pus în contact cu materialul de cracat, care se găsește în stare de vapori sau în stare lichidă). De aceea prezintă importanță suprafața activă și compoziția chimică a catalizatorului. Sîut folosiți drept catalizatori hidrosilicați de aluminiu cu compoziția 70—80% SiO_2, 10—20% Al_2O_3 și cel mult 10% alți oxizi (NiO, MgO, Fe_2O_3).

Reacțiile chimice în timpul cracării catalitice sînt în general similare celor de la cracarea termică; totuși sînt și unele diferențe importante. De exemplu, la reacțiile de c r a c a r e p r i m a r ă, scindarea catenelor

alcanice se face mai mult la mijlocul moleculei, din care cauză rezultă mai puține gaze și mai multe produse lichide. De asemenea intervin mai multe reacții de izomerizare. La reacțiile de cracare secundară, alchenele rezultate în procesele secundare sînt supuse unor transformări profunde: dehidrogenare și ciclizare la hidrocarburi aromatice, apoi transformare în cocs și uneori chiar hidrogenare, adică saturare cu hidrogen rezultat din alte reacții. Din această cauză, produsele de cracare catalitică conțin un procent mult mai mic de alchene decît cele de cracare termică. În schimb, spre deosebire de procedeele termice, la cracarea catalitică nu se produc așa-numitele *gudroane de cracare*, întrucît acestea sînt transformate mai departe la *cocs*. Acest cocs, care se depune pe catalizator, nu este carbon curat, ci conține încă hidrogen. Este mai degrabă un produs asfaltos. Cocsul de petrol poate fi folosit drept combustibil, dar și pentru scopuri industriale, ca de exemplu pentru confecționarea unor electrozi (necesari fabricării carbidului, aluminiului etc.).

Procedeele de cracare catalitică se realizează fie cu *catalizator fix*, unde catalizatorul se găsește staționar în cameră, fie cu *catalizator mobil*, la care catalizatorul este mișcat o dată cu materialul introdus (împreună sau în contracurent), realizîndu-se astfel o producție continuă. Recent se aplică procedeul de cracare cu *catalizator fluidizat* care prezintă avantaje economice, în special productivitatea mărită.

După acest procedeu, catalizatorul în stare fin granulată este menținut în mișcare de către vapori de ulei sau aer, astfel încît poate circula după legile de curgere a fluidelor, de unde și numele de *fluidizare*. El este separat continuu din reactor și trecut în regenerator. Produsul de cracare din reactor intră în coloana de fracționare unde se separă gaze, benzină, motorină (ușoară și grea).

Schema unei instalații de cracare cu catalizator fluidizat este arătată în fig. 64.

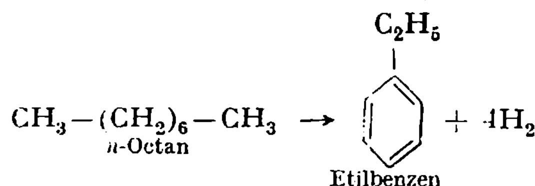
Prin cracare catalitică se obțin benzine cu cifră octanică foarte ridicată. Pot fi supuse procesului de cracare catalitică numai fracțiuni petroliere nete (de obicei motorine), dar nu reziduuri.

b) *Procedeele de reformare catalitică*, adică metodele de transformare catalitică a benzinelor grele, reprezintă un domeniu important și încă în dezvoltare. Cu ajutorul lor se pot obține nu numai benzine auto antidetonante, ci și produse cu caracter aromatic care pot fi folosite drept adaosuri pentru benzine de aviație, cum și compuși aromatici puri.

În comparație cu procedele de reformare termică, procedele de reformare catalitică dau randamente mai bune în benzine cu calități antidetonante superioare.

Reacțiile chimice specifice care pot avea loc la procesele de reformare catalitică sînt următoarele:

a) dehidrogenarea și ciclizarea alcanilor, ca de exemplu:



b) cracarea unui alcan în prezență de hidrogen cu formarea de două fracțiuni mai mici saturate, ca de exemplu :

$$\underset{n\text{-Undecan}}{C_{11}H_{24}} + H_2 \longrightarrow \underset{\text{Propan}}{C_3H_8} + \underset{n\text{-Octan}}{C_8H_{18}}$$

Fig. 64. Schema unei instalații de cracare cu catalizator în strat fluidizat :
1 — reactor cu ciclon ; 2 — regenerator cu ciclon ; 3 — coloană de fracționare, 4 — răcitor.

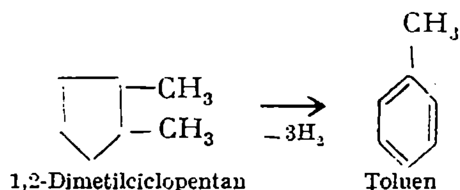
c) izomerizarea unui alcan normal într-un izoalcan, ca de exemplu :

$$\underset{n\text{-Hexan}}{CH_3-(CH_2)_4-CH_3} \longrightarrow \underset{\text{Izohexan}}{CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_3}$$

d) dehidrogenarea naftenelor cu ciclul de 6 atomi de carbon, cu formare de hidrocarburi aromatice, ca de exemplu :

$$\text{1,2-Dimetilciclohexan} \xrightarrow{-3H_2} o\text{-Xilen}$$

e) izomerizarea și dehidrogenarea naftenelor cu ciclul de 5 atomi de carbon, cu formare de hidrocarburi aromatice, ca de exemplu :



În practică, reformarea catalitică poate fi realizată prin procedee cu catalizatori ficși sau prin procedee cu catalizatori mobili. Din prima categorie fac parte procedee care folosesc catalizatori MoO_3/Al_2O_3 (*hidroformare*), cum și cele care folosesc catalizatori care conțin platină (*platformare*). Regenerarea catalizatorilor se face discontinuu.

La procedeele mai noi cu catalizatori mobili (de tipul Cr_2O_3/Al_2O_3, MoO_3/Al_2O_3 etc.), regenerarea catalizatorilor se face continuu, realizîndu-se astfel randamente superioare în benzine cu cifră octanică ridicată.

SINTEZA UNOR CARBURANȚI CU CIFRĂ OCTANICĂ MARE

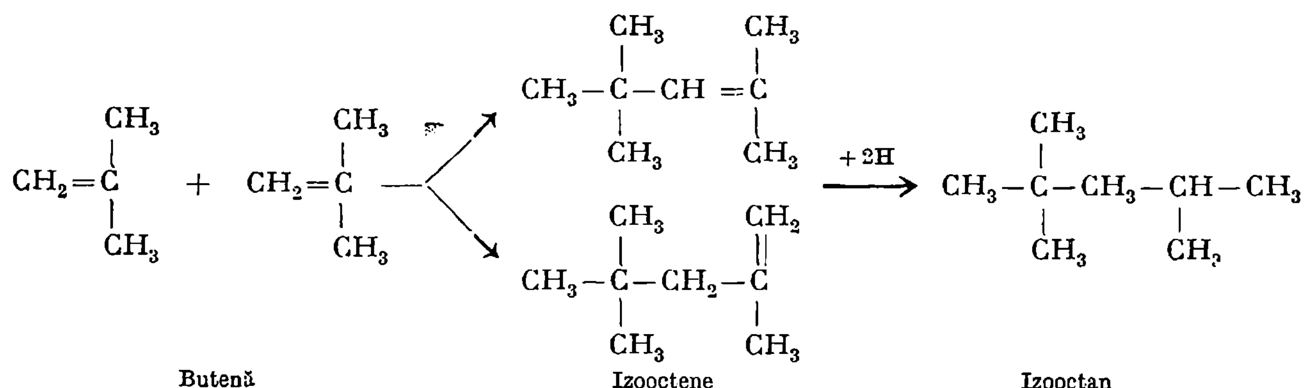
Dezvoltarea tehnicii moderne ridică cerințe mereu crescînde în ce privește calitatea carburanților. Sînt motoare, mai ales cele de aviație, care necesită benzine cu cifră octanică chiar de **100**; or, benzinele de distilare primară au cifra octanică de 50—60 (din petrol parafinos), respectiv 72—76 (din petrol asfaltos). De asemenea, datorită compoziției foarte variate, nu toate fracțiunile de distilare pot fi transformate prin cracare în benzine cu cifră octanică mare. (Benzinele de cracare termică au cifra octanică circa 65, iar cele de cracare catalitică, 85.)

Cantitățile apreciabile de hidrocarburi gazoase, în parte nesaturate, obținute concomitent cu benzinele prin procedee de cracare termică și catalitică și care pînă recent au fost folosite drept gaze combustibile, sînt astăzi transformate prin diferite procedee în produse lichide, valoroase, reprezentînd fie benzine auto cu caracter antidetonant, fie izoalcani de sinteză indispensabili pentru obținerea benzinelor de calitate superioară pentru aviație.

Există mai multe posibilități pentru transformarea hidrocarburilor nesaturate în benzine.

Polimerizarea. Gazele rezultate de la procesul de cracare, pot fi prelucrate mai departe la produse intermediare importante. De exemplu, din fracțiunea C_4 a benzinelor, reprezentată mai ales prin izobutenă, se obțin prin dimerizare două izooctene izomere (diizobutene). Această fracțiune de izooctenă este apoi hidrogenată catalitic, cînd se obține un

izooctan tehnic, cu cifră octanică 90—95, care folosește în special drept component al benzinelor de aviație:



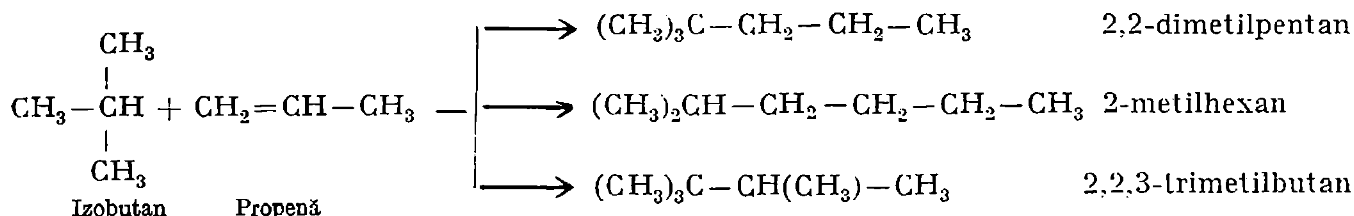
Pe lîngă aceste metode (selective) se cunosc și metode care folosesc ca materie primă un amestec de alchene cu C_3 și C_4 (metode neselective); se obține un produs de polimerizare nesaturat cu cifră octanică 80—85, utilizat drept component al benzinelor auto.

Există și procedee catalitice care, la temperaturi de 190—240°C și presiuni de 10—25 at, transformă alchenele în benzine de polimerizare.

Hidrogenarea. Transformarea în izooctani a octenelor rezultate la procedeele de polimerizare selectivă se realizează fie prin hidrogenare la presiune joasă (pe catalizatori de nichel), fie prin hidrogenare la presiune înaltă (pe catalizator de molibden). Hidrogenul necesar se poate obține din metan, respectiv din gazul de sinteză.

Hidrogenarea mai are și alte variate aplicații în industria petrolieră, de exemplu pentru îmbunătățirea calității motorinelor și lubrifianților, desulfurarea benzinelor de cracare și la diferite alte procese în industria petrochimică.

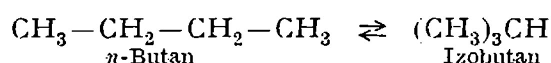
Alchilarea. Această metodă permite obținerea unor izoalcani de sinteză din izoalcani inferiori (de obicei izobutan) și alchene (C_3,C_4, uneori chiar C_5). Prin condensarea acestora se obțin izoalcani cu masă moleculară mai mare (pînă la C_9). Cifra octanică a alchilatului poate fi 89—95. În tehnică, alchilarea se efectuează sub influența catalitică a acidului sulfuric concentrat, sau acidului fluorhidric anhidru. De exemplu, din izobutan și propenă se obțin pe această cale trei izopentani izomeri:



În mod similar, în prezență de $AlCl_3$ drept catalizator, pot fi alchilate cu ajutorul alchenelor, și alcanii normali, cu excepția metanului și etanului.

Alte procedee de alchilare permit obținerea din benzen și o alchenă (cu C_3 sau C_2) a unor hidrocarburi aromatice substituite. Astfel trebuie menționată sinteza izopropilbenzenului (cumenului) prin alchilarea benzenului cu propenă (catalizator H_3PO_4); prin alchilarea benzenului cu etilenă (catalizator $AlCl_3$) rezultă etilbenzenul, din care se poate obține stirenul și cauciucul de sinteză.

Izomerizarea. Gazele de reformare supuse alchilării conțin de obicei un procent mai redus de izobutan. De aceea, în prealabil, o parte din butanul normal existent în aceste gaze se supune mai întîi unei izomerizări. Aceasta se realizează de obicei folosind catalizator $AlCl_3$, activat cu acid clorhidric:



$$\underset{n\text{-Butan}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \rightleftarrows \underset{\text{Izobutan}}{(CH_3)_3CH}$$

Pot fi izomerizate de asemenea *n*-pentanul și *n*-hexanul în vederea obținerii izopentanului și izohexanului, care sînt componenți antidetonanți pentru benzine de aviație.

Prin izomerizare se poate ridica cifra octanică cu 20.

Dehidrogenarea. Prin procesul de dehidrogenare se obțin din alcani și alchene, diferite alte alchene și dialchene, care apoi sînt supuse alchilării, polimerizării sau unor procese de obținere de produse petrochimice.

Dehidrogenarea poate fi realizată pe cale catalitică, la temperaturi de 500—600°C și presiuni de 1—3 ata, sau pe cale termică.

Pentru industria petrochimică prezintă importanță, de exemplu, dehidrogenarea butanului (și butenei) la butadienă, ca și dehidrogenarea etilbenzenului la stiren.

Aromatizarea. Din benzine ușoare și grele se pot obține benzen, toluen și xileni prin aromatizarea fracțiunilor C_6, C_7 și C_8 din benzine, prin procedee catalitice de hidrogenare și ciclizare a alcanilor, de dehidrogenare și izomerizare a naftenelor cu ciclul de 5 atomi de carbon, sau prin dehidrogenarea naftenelor cu ciclul de 6 atomi de carbon. Prin urmare, aromatizarea catalitică reprezintă o sursă industrială de hidrocarburi aromatice, respectiv de benzine octanice.

PETROLUL CA MATERIE PRIMĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

O ramură relativ recentă a industriei chimice, dar care se găsește în dezvoltare rapidă, este *industria petrochimică*, adică acea parte din tehnologia chimică organică care folosește produse obținute din petrol ca materii prime pentru sinteză.

Dezvoltarea recentă a petrochimiei, mai ales în comparație cu *carbochimia*, — adică a acelei ramuri a tehnologiei chimice organice care folosește produse obținute din gudroane de cărbuni ca materii prime pentru sinteze —,se datorește complexității și varietății compoziției petrolurilor, care îngreuează extrem de mult izolarea componenților individuali,

chiar dacă aceştia fac parte predominant din clasa hidrocarburilor. O dată însă iniţiată, petrochimia a luat o dezvoltare accelerată, mai ales stimulată de cerinţele ivite după cel de-al doilea război mondial, întrecînd cu mult ritmul de dezvoltare a industriei carbochimice. În prezent există o mare varietate de produse petrochimice (peste 3 000), cu numeroase utilizări atît în ce priveşte consumul productiv cît şi ca bunuri de consum (fig. 65). Se apreciază că produsele industriei petrochimice reprezintă, pe plan mondial, circa o treime din valoarea totală a producţiei chimice.

Spre deosebire de carbochimia, care prelucrează în cea mai mare parte combinaţii aromatice, petrochimia prelucrează mai mult combinaţii

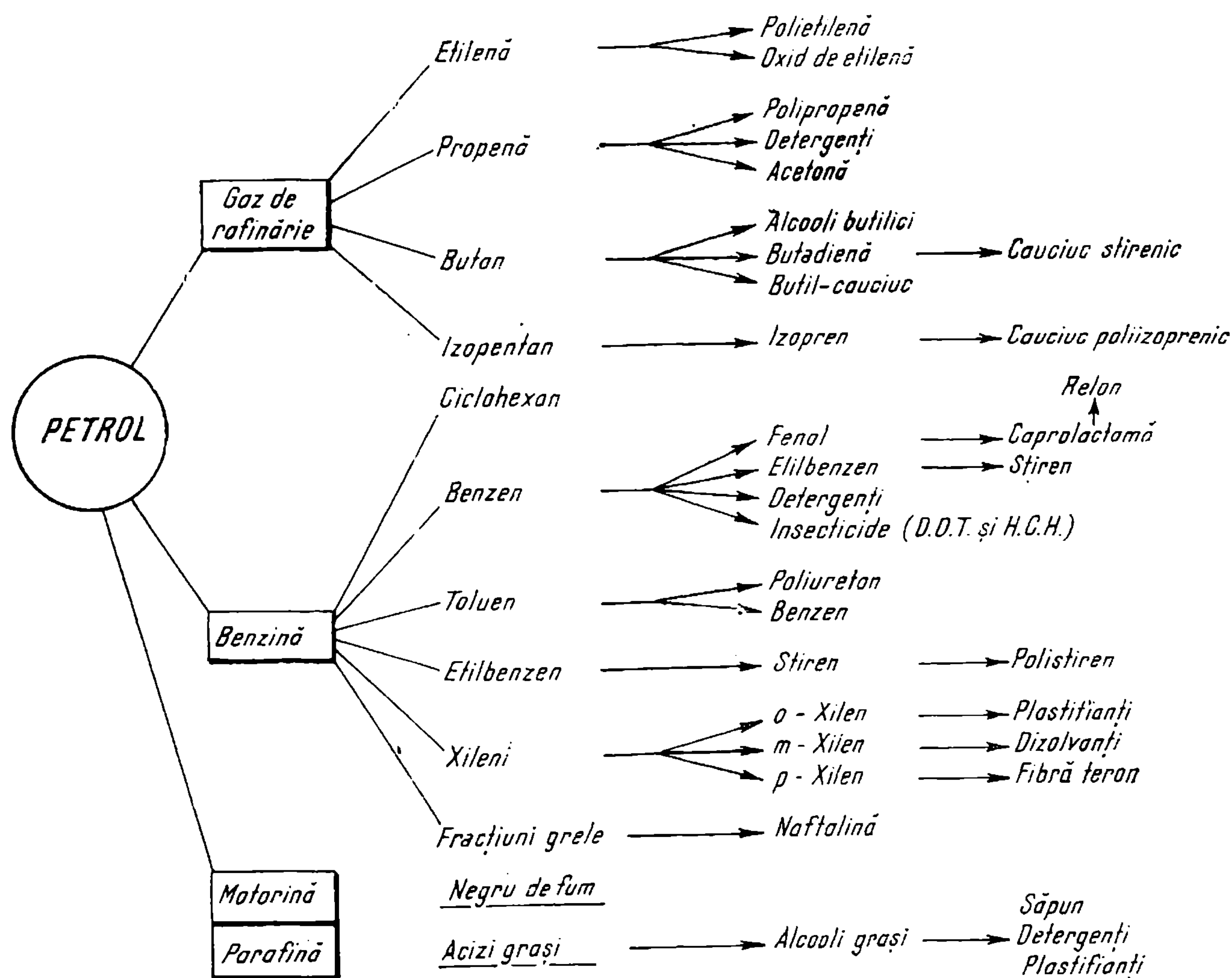


Fig. 65. Direcţiile principale de chimizare a petrolului.

alifatice. Ca materii prime se folosesc unele hidrocarburi şi compuşi derivaţi, ca de exemplu alcani inferiori din gazele de sondă sau naturale, alcani superiori din fracţiunile grele (lampant, motorină) sau chiar parafina, hidrocarburi aromatice, acizi naftenici (consideraţi pînă nu de mult

reziduuri petroliere), etc., care pot fi izolați cu destulă puritate din fracțiuni petroliere, astfel încît își găsesc utilizarea fie ca atare, fie în sinteze chimice. Sursele cele mai importante pentru obținerea de produse nesaturate și aromatice care să fie folosite ca materie primă pentru sinteze chimice sînt însă procesele de *cracare* și *reformare* (termice și catalitice).

Dacă se ține seamă de complexitatea compoziției petrolului, cum și de varietatea proceselor la care pot fi supuse substanțele organice, și anume: oxidare, reducere, sulfonare, nitrare, halogenare, polimerizare, alchilare etc., ne putem da seama cît de mare este baza de materii prime pe care o prezintă petrolul pentru industria chimică.

Bogăția de petrol a solului țării noastre este o chezășie pentru dezvoltarea petrochimiei și, prin aceasta, a industriei noastre chimice.

În anii construcției socialiste, petrochimia s-a dezvoltat cu deosebită amploare și a devenit pivotul industriei organice. Ea este orientată spre fabricarea produselor organice de bază și, legat de acestea, spre crearea unei puternice industrii de fire și fibre sintetice, cauciuc sintetic, materiale plastice și detergenți.

CARBURANȚI DE SINTEZĂ DIN ALTE MATERII PRIME

Pentru țările care nu dispun de zăcăminte de petrol s-a pus problema obținerii unor amestecuri de hidrocarburi pentru carburanți din alte materii prime. Problema devine însă actuală și pentru acele țări care, ca urmare a dezvoltării rapide a tehnicii moderne, nu mai sînt în stare să acopere consumul enorm de carburanți. În acest scop se folosesc reacții de hidrogenare sau dehidrogenare.

Hidrogenarea catalitică poate fi aplicată cărbunilor de pămînt, uleiurilor de gudroane (rămase de la distilarea cărbunilor), șisturilor bituminoase și chiar unor reziduuri grele din industria petrolieră.

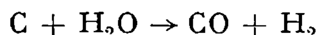
Hidrogenarea se realizează în două etape. În prima etapă, materia primă lichidă (sau solidă, fin măcinată, îmbibată cu ulei), în amestec cu un catalizator de fier în pulbere, este hidrogenată la 460—490°C sub presiune de 700 ata. Materialul nereacționat și catalizatorul se separă, iar produsul de reacție este fracționat în hidrogen (care se reintroduce în proces), un amestec de hidrocarburi gazoase, benzină și motorină. În a doua etapă, motorina este hidrogenată în fază de vapori la 350—420°C sub o presiune de 200—300 ata, folosind catalizatori ficși de molibden sau wolfram (uneori și benzina din prima etapă este supusă unui procedeu similar).

În modul acesta se obțin benzine de hidrogenare alcano-naftenice cu cifră octanică 64—72 (auto) și 69—75 (aviație).

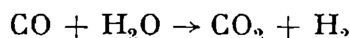
Prin *procedee de dehidrogenare* în fază de vapori (similare proceselor de hidrofinare și platformare) se pot obține și benzine puternic aromatice cu cifră octanică 79—81.

Fabricarea benzinei din gaz de sinteză (*procedeul Fischer-Tropsch*, 1923) prezintă avantajul unor condiții de lucru, — temperatură și presiune —, mai blînde și al unor catalizatori mai rezistenți.

Gazul de sinteză se poate prepara din diferite materii prime solide sau gazoase : huilă, cărbune brun, cocs, lemn, gaze naturale etc. Astfel, poate fi obținut fie trecînd vapori de apă peste cărbuni și apoi îmbogățind în hidrogen gazul de apă rezultat transformînd o parte din CO în CO_2, care apoi se îndepărtează :



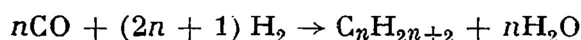
$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$



$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

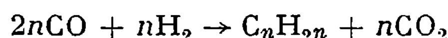
sau prin arderea incompletă a gazelor de sondă.

Amestecul de gaze este trecut peste un catalizator. Pot avea loc următoarele reacții :



$$nCO + (2n + 1) H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

la 180—200°C, cînd catalizatorul este de nichel și de cobalt, și



$$2nCO + nH_2 \rightarrow C_nH_{2n} + nCO_2$$

la 250—280°C, cînd catalizatorul este de fier. Se lucrează la presiuni pînă la 10 ata.

La procedee moderne, cu strat fluidizat, folosind un catalizator de $Fe_3O_4 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O$, se realizează un produs de reacție puternic nesaturat, alcătuit circa 90% din hidrocarburi (dintre care 70% benzine, 10% motorină, 10% ulei greu și 10% parafină), restul de 10%, fiind compuși cu oxigen (etanol, alcooli superiori, acid acetic, acetonă).

Procedeele cu strat fluidizat dau randamente cu mult mai mari decît cele cu catalizatori staționari.

Deci, procedeul Fischer - Tropsch permite obținerea atît a unor carburanți de sinteză, cum și a unor produse, valoroase materii prime în industria petrochimică.

PARTEA A TREIA

COMBINAȚII ORGANICE CU GRUPE FUNCȚIONALE IDENTICE. (FUNCȚIUNI SIMPLE ȘI MULTIPLE)

Prin combinații cu funcțiuni simple se înțeleg acele substanțe care conțin în moleculă o grupă caracteristică unei funcțiuni organice.

Expresia cea mai simplă a unei asemenea combinații este R—X, în care R reprezintă restul de hidrocarbură (radicalul)) și X-grupa funcțională. Cînd în molecula substanței există mai multe grupe funcționale identice, combinația respectivă are *funcție multiplă* (este polifuncțională).

DERIVAȚI HALOGENAȚI AI HIDROCARBURILOR

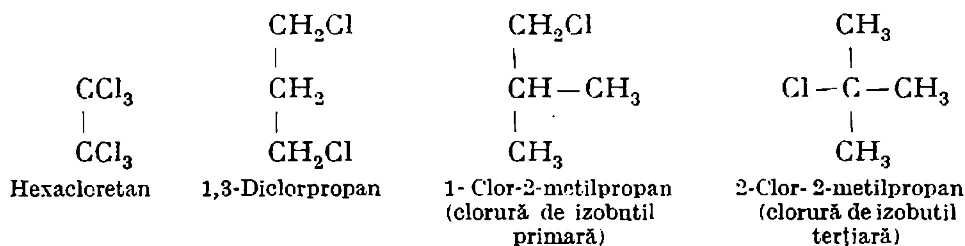
Structură și nomenclatură. Combinațiile halogenate organice pot fi considerate ca derivînd dintr-o hidrocarbură prin înlocuirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen cu atomi de halogen. Prin urmare, în formula generală a unui derivat halogenat, R-X, X reprezintă halogenul. Numărul derivaților halogenați cunoscuți este foarte mare. Cei mai folosiți sînt, în ordine descrescîndă, derivații clorurați, bromurați și iodurați. În ultimul timp au început să aibă importanță tehnică și derivații fluorurați, mai ales pentru prepararea unor funigicide, în industria frigotehnică și a unor polimeri organici.

Denumirea derivaților halogenați se formează din numele hidrocarburii de la care derivă, precedat de un prefix care indică numărul și natura atomilor de halogen. De exemplu, derivații clorurați ai metanului se numesc : CH_3Cl, *monoclormetan* ; CH_2Cl_2, *diclormetan* ; $CHCl_3$, *triclormetan* ; CCl_4 *tetraclormetan.*

În cazul derivațiilor polihalogenați trebuie indicați și atomii de carbon de care sînt legați halogenii. Astfel, de exemplu, dacă la dicloretan cei doi atomi de clor sînt legați de un atom de carbon, $CHCl_2-CH_3$, derivatul clorurat se numește 1,1-*dicloretan* ; dacă cei doi atomi de clor sînt legați

de cei doi atomi de carbon, CH_2Cl-CH_2Cl, derivatul clorurat se numeşte 1,2-*dicloretan* :

Conform celor arătate, denumirea următorilor derivaţi halogenaţi este :

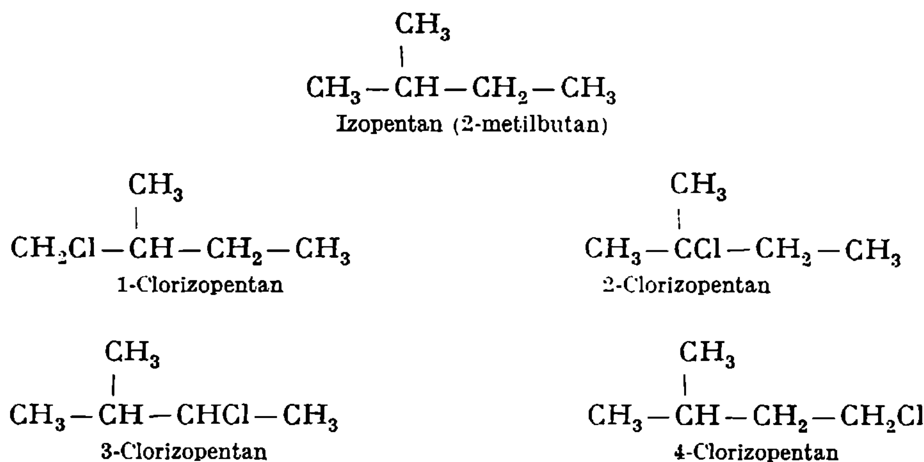


Cum între derivaţii halogenaţi ai hidrocarburilor şi sărurile anorganice ale hidracizilor halogenaţi există o asemănare formală, radicalul organic fiind în locul unui metal, o nomenclatură mai veche, folosită uneori şi astăzi, exprimă combinaţiile halogenate drept halogenuri de radicali organici. Aşa, de exemplu, monoclormetanul, CH_3Cl, este numit *clorură de metil*, cloretanul, C_2H_5Cl, este numit *clorură de etil*; 1-clorpropanul, C_3H_7Cl, *clorură de propil* etc.

Numărul derivaţilor halogenaţi izomeri este foarte mare, avînd în vedere numărul mare de posibilităţi de înlocuire a atomilor de hidrogen, cum şi poziţia pe care halogenul o ocupă în moleculă. De la metan şi etan, la care toţi atomii de hidrogen din moleculă sînt identici, se obţine un singur derivat monohalogenat. La propan însă, rezultă doi derivaţi monohalogenaţi izomeri :



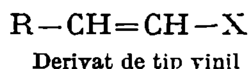
De la izopentan (2-metilbutan) rezultă patru derivaţi monohalogenaţi izomeri :



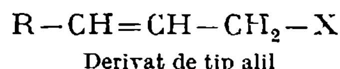
Tot de la izopentan rezultă 10 derivaţi dihalogenaţi izomeri. Cu cît se înlocuiesc mai mulţi atomi de hidrogen, cu atît numărul derivaţilor halogenaţi izomeri este mai mare. De exemplu, la hexanul normal, numărul derivaţilor halogenaţi izomeri posibili este 660.

În seria alchenelor (respectiv alchinelor), derivații halogenați sînt caracterizați atît de prezența unor atomi de halogen cît și de existența dublelor legături C=C (respectiv triplelor legături C≡C).

După poziția atomului de halogen față de dubla legătură se deosebesc derivați halogenați ai alchenelor de tip *vinil* și de tip *alil* :



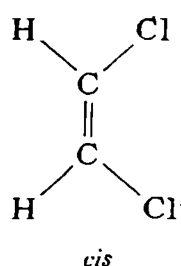
Derivat de tip vinil



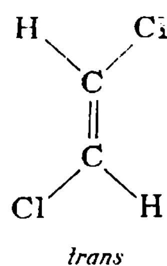
Derivat de tip alil

La combinațiile vinilice, atomul de halogen este legat direct de atomul de carbon care are o legătură π ; în combinațiile alilice, atomul de halogen este separat de atomul de carbon care are o legătură π printr-o legătură simplă C—C. Exemplu de asemenea combinații sînt clorura de vinil, $CH_2 = CHCl$, și clorura de alil, $CH_2 = CH - CH_2Cl$.

La halogeno-alchene pot exista mai mulți izomeri de poziție. În afară de aceasta s-a observat și o izomerie de configurație, *izomeria cis-trans*, de exemplu 1,2-dicloretilenă :



cis



trans

Acești doi izomeri geometrici au proprietăți diferite (v. „*Stereoizomeria*")

În seria aromatică, numărul izomerilor este mai mic, avînd în vedere echivalența atomilor de hidrogen din nucleul benzenic.Astfel, la benzen există un singur derivat monohalogenat (clorbenzenul, C_6H_5Cl), trei derivați dihalogenați (*o*-, *m*- și *p*-diclorbenzenul, $C_6H_4Cl_2$), trei derivați trihalogenați ; de la toluen se cunosc patru derivați monohalogenați etc.

Metode de preparare. Derivații halogenați se pot obține prin mai multe metode.

1. *Halogenarea directă a hidrocarburilor* este o metodă uzuală de obținere a derivaților halogenați ai hidrocarburilor.

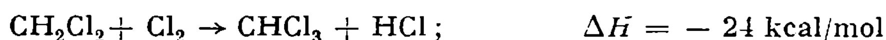
a) Halogenarea alcanilor și cicloalcanilor se realizează de obicei sub acțiunea luminii (fotochimic). Se reamintește reacția de clorurare a metanului, în cursul căreia hidrogenul din metan este înlocuit treptat cu clor, formîndu-se CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 (și HCl) :



$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl ; \quad \Delta H = -23{,}9 \text{ kcal/mol}$$



$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl ; \quad \Delta H = -23{,}7 \text{ kcal/mol}$$



$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl ; \quad \Delta H = -24 \text{ kcal/mol}$$



$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl ; \quad \Delta H = -24{,}4 \text{ kcal/mol}$$

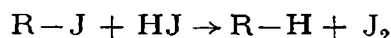
Nu se poate obține însă, în mod exlusiv, numai unul sau altul dintre cele patru produse de clorurare a metanului. Distribuția produselor obținute depinde de raportul clor : metan și de temperatură. Astfel, de exemplu, lucrîndu-se cu un raport clor : metan de 8 :1 și la o temperatură de 500°C se obțin randamente de circa 90 % CCl_4.

Mecanismul halogenării alcanilor este cel al reacțiilor înlănțuite prin intermediul atomilor și radicalilor liberi (v. „*Alcani*").

Clorurarea alcanilor poate fi efectuată și la întuneric, dar la temperaturi de 300—600°C. Ea poate fi activată și de catalizatori chimici, ca de exemplu de peroxizi, care se descompun cu ușurință în radicali liberi și astfel pot declanșa o reacție de inițiere (sînt promotori).

În mod similar, dar mai repede, are loc și halogenarea ulterioară a alcanilor halogenați, care duce la alcani dihalogenați, respectiv tri- și tetrahalogenați.

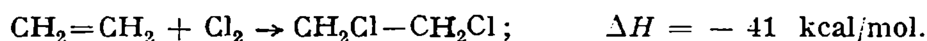
Ca și clorurarea, se desfășoară bromurarea alcanilor. Iodurarea lor nu este însă posibilă, întrucît acidul iodhidric format reduce iodura de alchil :



$$R-J + HJ \rightarrow R-H + J_2$$

La aplicarea metodelor de halogenare, în cazul fluorurării trebuie să se țină seamă că efectul termic al reacțiilor de substituție cu fluor este foarte mare (—103 kcal/mol, față de circa —23 kcal/mol în cazul clorului). De aceea trebuie luate precauții pentru un control riguros al temperaturii (în vederea prevenirii exploziilor).

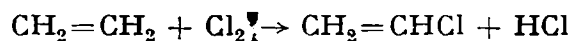
b) Halogenarea alchenelor constă de obicei în adiționarea unei molecule de clor, respectiv de brom (nu de iod) la dubla legătură C=C din moleculă, cu formarea unui derivat dihalogenat. Se reamintește reacția etilenei cu clor cînd rezultă 1,2-dicloretan :



$$CH_2=CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl-CH_2Cl; \qquad \Delta H = -41 \text{ kcal/mol.}$$

Adiția halogenilor la alchene se produce fie după un mecanism radicalic, fie după un mecanism ionic(v. „*Alchene*").

În cîteva cazuri, la temperaturi de 300—600°C, clorurarea alchenelor se produce prin substituție. Astfel, la 450—500°C, prin clorurarea catalitică a etilenei se obține clorura de vinil (cu randamente de circa 60 %) :



$$CH_2=CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2=CHCl + HCl$$

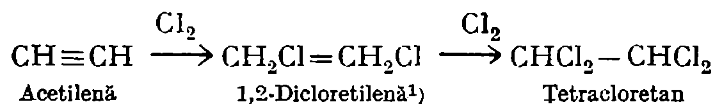
Tot așa, clorurarea directă a propenei, la 500—510°C permite obținerea clorurii de alil :



$$CH_2=CH-CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_2=CH-CH_2Cl + HCl; \qquad \Delta H = -26 \text{ kcal/mol}$$

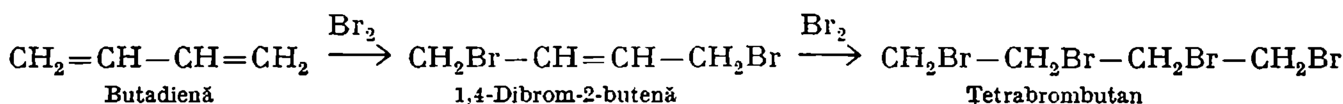
folosită ca materie primă la fabricarea glicerinei sintetice.

c) Halogenarea alchinelor se produce prin adiția halogenului la tripla legătură $C \equiv C$ cu formarea intermediară a unui derivat dihalogenat nesaturat. Se reamintește clorurarea acetilenei :



(Obținerea hexacloretanului nu se poate face prin halogenarea directă a tetracloretanului, ci prin reacții intermediare.)

d) Halogenarea dienelor se produce prin adiție în pozițiile 1,4. Se reamintește bromurarea butadienei :



Adiția se poate efectua și în poziția 1,2 cu formare de 3,4-dibrom-1-butenă.

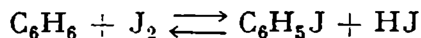
Adiția se face după un mecanism electrofil (v. „*Diene*").

e) Halogenarea hidrocarburilor aromatice se poate efectua în diferite condiții de reacție.

— Halogenarea nucleului aromatic în prezența de catalizatori duce la produse de substituție. Se reamintește clorurarea benzenului, care, — în funcție de condițiile de reacție — duce la formarea de clorbenzen→diclorbenzen (respectiv un amestec de izomeri *orto* și *para*) → 1,3,5-triclorbenzen. Drept catalizator se folosește $FeCl_3$ sau $AlCl_3$; se poate folosi și Fe, datorită tendinței lui de a forma halogenuri.

Spre deosebire de halogenarea alcanilor, halogenarea nucleului benzenic decurge după un mecanism ionic, prin intermediul unor cationi. Este un proces de substituție electrofilă (V. „*Hidrocarburi aromatice*").

Substituția directă a hidrogenului în nucleul benzenic este posibilă numai în cazul clorului și bromului. Fluorul, fiind extrem de reactiv, nu poate da asemenea reacție (s-ar forma acid fluorhidric și carbon). În cazul iodului, echilibrul :



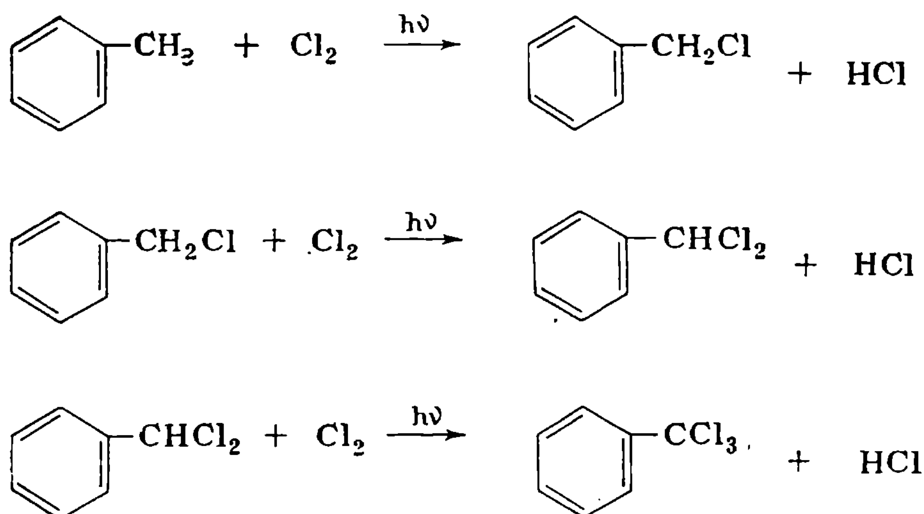
este deplasat mult spre stînga.

La lumină (sau cu inițiatori de radicali liberi), clorurarea benzenului se face prin reacție de adiție, obținîndu-se ca produs final hexaclorciclohexanul, $C_6H_6Cl_6$.

---

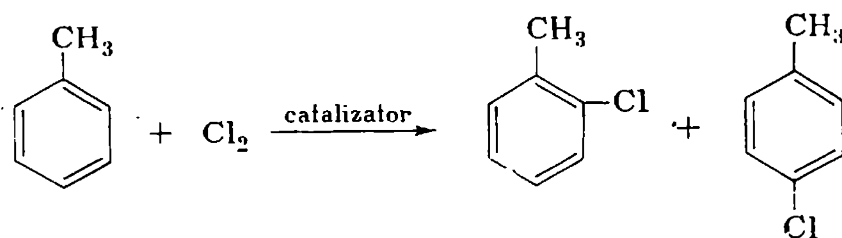
[1]) Respectiv un amestec din cei doi izomeri *cis* și *trans*.

— Halogenarea în catena laterală a alchilbenzenilor se efectuează diferit, după condițiile de reacție. Astfel, dacă halogenarea se efectuează fotochimic (iradiere cu lumină solară sau radiație ultravioletă), la temperatura de fierbere, substituția se produce în catena laterală (v. „*Hidrocarburi aromatice mononucleare*"). În modul acesta, la toluen, atomii de hidrogen sînt înlocuiți progresiv cu clor, rezultînd clorură de benzil, clorură de benziliden, feniltriclormetan :



Reacția se desfășoară după mecanismul reacțiilor înlănțuite prin atomi și radicali liberi.

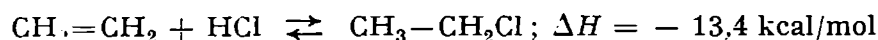
Dacă halogenarea se efectuează la întuneric și în prezență de catalizator, substituția se produce în nucleul aromatic. În modul acesta, prin clorurarea toluenului se obține un amestec de *o*-și *p*-clortolueni :



Reacția se desfășoară după un mecanism ionic.

Deși numărul teoretic al derivaților halogenați este foarte mare, numai puțini dintre ei au fost preparați.

2. *Adiția acizilor halogenați la alchene* respectiv *alchine* este o reacție importantă, folosită în tehnică. Ea are loc în prezență de catalizatori, de obicei cloruri metalice. Ca exemplu se amintește tratarea etilenei cu acid clorhidric, la —30°C, în prezența clorurii de aluminiu, cînd se obține cloretan :



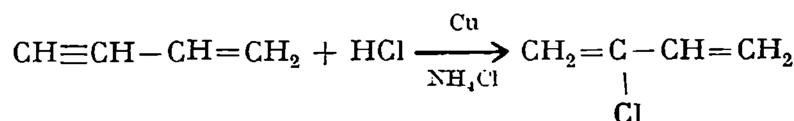
$$CH_2{=}CH_2 + HCl \rightleftarrows CH_3{-}CH_2Cl;\ \Delta H = -\ 13{,}4\ \text{kcal/mol}$$

sau tratarea acetilenei cu acid clorhidric, cu formare de clorură de v



$$CH{\equiv}CH + HCl \rightarrow CH_2{-}CHCl;\ \Delta H = -36\ \text{kcal/mol}$$

Adiția acidului clorhidric la vinilacetilenă, prin care se obține 2-clorbutadiena (cloropenul):

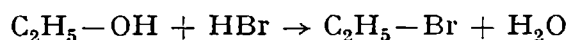


$$CH{\equiv}CH{-}CH{=}CH_2 + HCl \xrightarrow[NH_4Cl]{Cu} CH_2{=}C(Cl){-}CH{=}CH_2$$

este aplicată industrial.

(Adiția acizilor halogenați se produce conform *regulii lui Markovnikov*, adică atomul de halogen se adiționează la atomul de carbon mai sărac în hidrogen.)

3. *Acțiunea acizilor halogenați asupra alcoolilor* duce la formare de derivați halogenați. Astfel, din etanol și acid bromhidric se obține brometan:

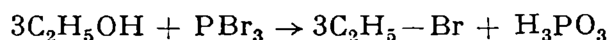


$$C_2H_5{-}OH + HBr \rightarrow C_2H_5{-}Br + H_2O$$

Reacția se desfășoară la temperaturi mai ridicate.

Pentru îmbunătățirea randamentului se adaugă substanțe deshidratante (H_2SO_4, $ZnCl_2$ etc), care deplasează echilibrul spre formarea derivatului halogenat.

4. *Acțiunea halogenurilor de fosfor asupra alcoolilor* reprezintă o metodă similară de obținere a derivaților halogenați. Astfel, din etanol și tribromură de fosfor rezultă brometan (și acid fosforos):



$$3C_2H_5OH + PBr_3 \rightarrow 3C_2H_5{-}Br + H_3PO_3$$

Reacția se realizează introducînd brom într-o suspensie de fosfor roșu în alcool.

Proprietăți fizice. Derivații halogenați au proprietăți fizice strîns legate de natura halogenului conținut în moleculă. În general, derivații monohalogenați sînt lichide incolore și volatile, cu excepția fluorurilor, a clormetanului, brometanului și iodmetanului, care sînt gazoase; unii termeni superiori sînt solizi. Densitatea lor este mai mare decît a hidrocarburilor de la care derivă; ea crește de la fluoruri la ioduri. În aceeași serie, primul termen are densitatea cea mai mare. Punctele de topire și de fierbere sînt mai mari decît ale hidrocarburilor de la care derivă. Ele cresc o dată cu numărul atomilor de carbon din moleculă și cu masa atomică a halogenului (tabela 12).

Derivații halogenați sînt puțin solubili sau chiar insolubili în apă; ei sînt însă solubili în dizolvanți organici obișnuiți (hidrocarburi, alcooli, eteri etc.). La rîndul lor sînt buni dizolvanți organici.

Derivații halogenați alifatici au miros dulceag.

Proprietăți chimice. Derivații halogenați sînt substanțe reactive, halogenul putînd fi înlocuit cu alte grupe de atomi. De aceea, derivații halogenați au mare importanță în diferite sinteze organice. Această reactivitate a derivaților halogenați, respectiv ușurința cu care atomul de halogen este înlocuit (*mobilitatea halogenului*), depinde atît de natura halogenului, cît și de natura radicalului organic din moleculă.

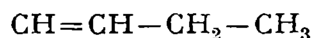
Tabela 12

Constantele fizice ale unor derivați halogenați

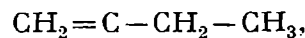
Derivat halogenat	Formula	p.f. °C	d_4^{20}
Fluormetan	CH_3F	− 78,5	0,882
Clormetan	CH_3Cl	− 23,7	0,992
Brommetan	CH_3Br	+ 4,5	1,732
Iodmetan	CH_3J	+ 45,0	2,279
Fluoretan	C_2H_5F	− 37,1	0,818
Cloretan	C_2H_5Cl	+ 12,2	0,926
Brometan	C_2H_5Br	+ 38,4	1,461
Iodetan	C_2H_5J	+ 72,8	1,936
Fluorură de vinil	$CH_2{=}CHF$	− 72,2	—
Clorură de vinil	$CH_2{=}CHCl$	+ 13,9	0,908
Bromură de vinil	$CH_2{=}CHBr$	+ 15,8	1,529
Iodură de vinil	$CH_2{=}CHJ$	+ 56,0	2,080
Fluorbenzen	C_6H_5F	+ 85,0	1,024
Clorbenzen	C_6H_5Cl	+132,0	1,107
Brombenzen	C_6H_5Br	+156,0	1,495
Iodbenzen	C_6H_5J	+188,0	1,824
Clorură de benzil	$C_6H_5-CH_2Cl$	+179,0	1,103
Bromură de benzil	$C_6H_5-CH_2Br$	+198,0	1,443
Iodură de benzil	$C_6H_5-CH_2J$	se descompune	—

Din punctul de vedere al naturii halogenului, s-a constatat că reactivitatea combinației crește o dată cu masa atomică a halogenului: reactivitatea cea mai mare o prezintă derivații iodurați.

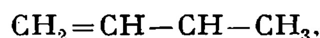
Din punctul de vedere al naturii radicalului organic, s-a constatat că derivații halogenați ai hidrocarburilor saturate sînt mai reactivi decît derivații halogenați ai hidrocarburilor nesaturate (în care halogenul este legat de unul din atomii de carbon ai dublei legături) și decît cei ai hidrocarburilor aromatice (în care halogenul este legat de nucleul aromatic). De exemplu, dintre izomerii monoclor-1-butenei :



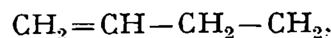
1-Clor-1-butenă



2-Clor-1-butenă



3-Clor-1-butenă

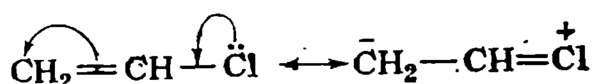


4-Clor-1-butenă

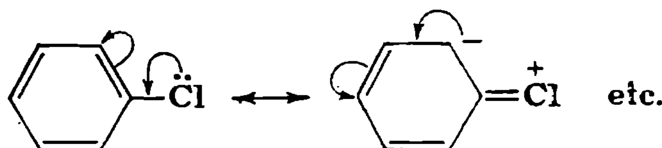
primii doi sînt ceva mai puțin reactivi, iar 3-clor-1-butena este cea mai reactivă. De asemenea, înlocuirea atomului de clor din clorbenzen necesită condiții mai energice, cum este prezența unui catalizator.

După reactivitate, combinațiile halogenate ale hidrocarburilor se împart în trei categorii: *combinații cu reactivitate normală, combinații cu reactivitate scăzută* și *combinații cu reactivitate mărită.*

Reactivitatea scăzută manifestată de derivați halogenați ai hidrocarburilor nesaturate și aromatice cu atomul de halogen legat de dubla legătură sau de nucleu se datorește faptului că perechea de electroni neparticipanți ai atomului de halogen formează împreună cu electronii π ai dublei legături sau ai nucleului aromatic un sistem conjugat (*conjugarea p-π*). De exemplu, în cazul clorurii de vinil, $CH_2=CHCl$:



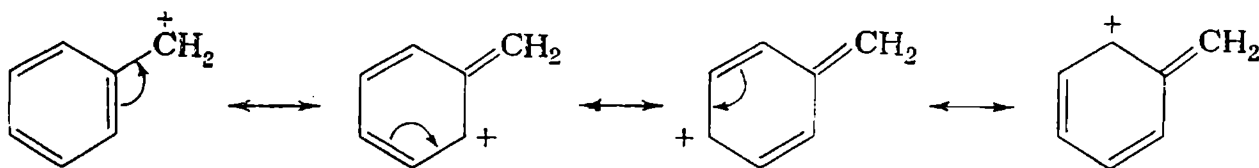
sau al clorbenzenului:



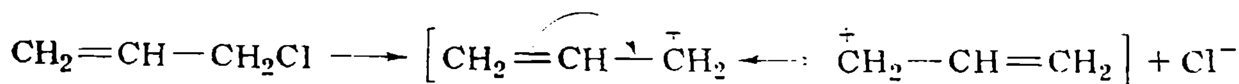
Prin aceasta, legătura C=C capătă un oarecare caracter de legătură simplă (distanța dintre atomi se mărește), iar legătura C—Cl capătă un oarecare caracter de dublă legătură (distanța dintre atomi se micșorează). Măsurătorile fizice au confirmat această prevedere. Astfel, lungimea legăturii C—Cl în clorura de vinil sau în clorbenzen este de 1,67 Å, pe cînd legătura covalentă neconjugată C—Cl are lungimea de 1,77 Å.

Atomul de halogen fiind legat parțial dublu de atomul de carbon, are mobilitatea micșorată; el nu manifestă tendință de ionizare, adică poate fi substituit mai greu de alte grupe de atomi. Deci substituția se face după mecanismul S_N2.

Reactivitatea mărită manifestată de derivați halogenați ai hidrocarburilor care conțin în moleculă o grupă metilen, CH_2, între atomul de halogen și dubla legătură alchenică sau nucleul aromatic se datorește ușurinței mai mari a acestor compuși de a forma prin ionizare carbocationi, care se stabilizează prin conjugare. În consecință, compușii respectivi reacționează privilegiat după un mecanism S_N1. Exemple de stabilizare a carbocationului prin conjugare le prezintă clorura de benzil, $C_6H_5CH_2Cl$:



sau clorura de alil, $CH_2=CH-CH_2Cl$:



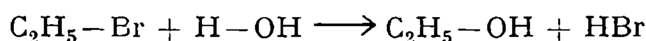
Dintre reacţiile caracteristice ale derivaţilor halogenaţi se menţionează următoarele :

1. *Hidroliza* este o reacţie întîlnită în mod obişnuit la derivaţii halogenaţi. Prin tratarea derivaţilor monohalogenaţi cu reactivitate normală cu o soluţie apoasă de hidroxid alcalin, halogenul este înlocuit cu un hidroxil, formîndu-se un alcool :



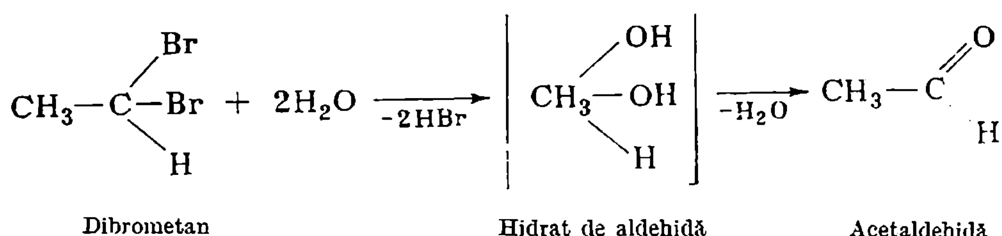
$$R-X+H-OH \longrightarrow R-OH + HX$$

De exemplu, prin hidroliza brometanului rezultă etanol :



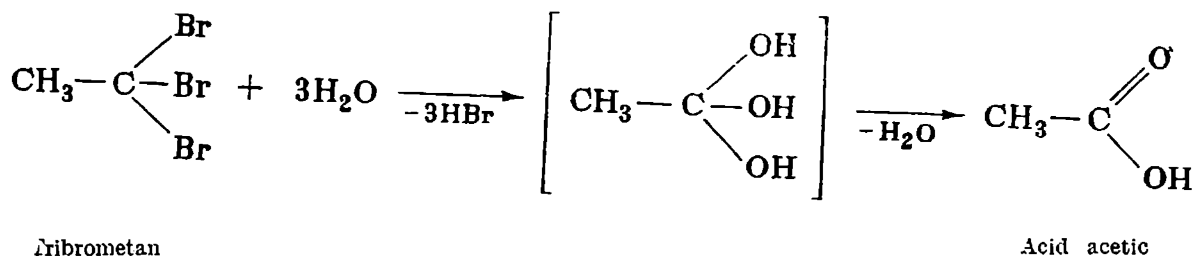
$$C_2H_5-Br + H-OH \longrightarrow C_2H_5-OH + HBr$$

Reacţie similară dau şi derivaţii dihalogenaţi. În acest caz se formează un *glicol.* Cînd însă cei doi atomi de halogen sînt legaţi de acelaşi atom de carbon, glicolul respectiv este foarte nestabil ; se produce eliminarea unei molecule de apă între cei doi hidroxili şi se formează o *combinaţie carbonilică* (aldehidă sau cetonă). De exemplu, prin hidroliza dibrometanului rezultă acetaldehidă :



Dibrometan Hidrat de aldehidă Acetaldehidă

În cazul derivaţilor trihalogenaţi, cu atomii de halogen legaţi la acelaşi atom de carbon, se produce o reacţie similară, cu formare de acid ca produs final. De exemplu, prin hidroliza tribrometanului se formează acid acetic :

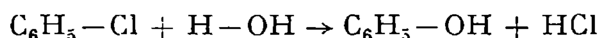


Tribrometan Acid acetic

Compuşii halogenaţi ai hidrocarburilor cu reactivitate mărită, cum sînt clorura de alil, $CH_2=CH-CH_2Cl$, sau clorura de benzil, $C_6H_5-CH_2Cl$, se hidrolizează cu mare uşurinţă, prin fierbere cu apă, formînd alcoolii respectivi : alcoolul alilic, $CH_2=CH-CH_2OH$, sau alcoolul benzilic, $C_6H_5-CH_2OH$.

Compuşii halogenaţi ai hidrocarburilor cu reactivitate scăzută, cum este clorura de vinil, $CH_2=CHCl$, sau clorbenzenul, C_6H_5Cl, se hidrolizea-

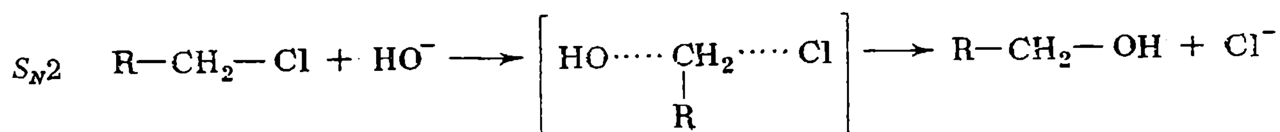
ză numai în condiții energice : temperatură înaltă și presiune mare. De exemplu, pentru hidroliza clorbenzenului :



$$C_6H_5-Cl + H-OH \rightarrow C_6H_5-OH + HCl$$

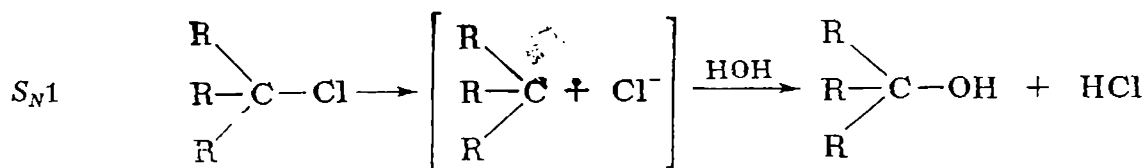
este necesară o încălzire cu hidroxid concentrat, la circa 400°C, sub o presiune de 350 at.

Reacția de hidroliză a derivaților halogenați este o substituție nucleofilă bimoleculară (S_N2) sau monomoleculară (S_N1) :



S_N2 $R-CH_2-Cl + HO^- \longrightarrow \left[HO\cdots \underset{R}{CH_2} \cdots Cl\right] \longrightarrow R-CH_2-OH + Cl^-$

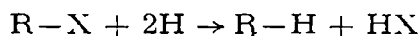
Stare de tranziție



S_N1 $R_3C-Cl \longrightarrow \left[R_3C^+ + Cl^-\right] \xrightarrow{HOH} R_3C-OH + HCl$

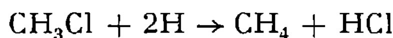
Studiul cinetic al acestor reacții de hidroliză (*A. Ingold*) a permis precizarea existenței celor două mecanisme de substituție.

2. *Cu reducători puternici*, de exemplu cu hidrogen (obținut din zinc și un acid), derivații halogenați ai hidrocarburilor saturate regenerează *hidrocarbura inițială* :



$$R-X + 2H \rightarrow R-H + HX$$

Astfel, prin hidrogenarea clormetanului se obține metan :



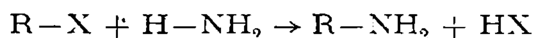
$$CH_3Cl + 2H \rightarrow CH_4 + HCl$$

Această hidrogenare se poate efectua și catalitic, de exemplu în prezență de paladiu.

Reacție similară dau și derivații halogenați aromatici în care halogenul este legat de o catenă laterală.

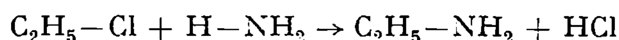
Nu dau în general asemenea reacții derivații halogenați aromatici cu halogenul legat în nucleu și derivații nesaturați.

3 Cu *amoniac*, derivații halogenați formează *amine*, adică atomul de halogen este înlocuit cu o grupă $-NH_2$:



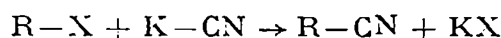
$$R-X + H-NH_2 \rightarrow R-NH_2 + HX$$

De exemplu, prin tratarea cloretanului cu amoniac se formează etilamină (clorhidrat de etilamină) :



$$C_2H_5-Cl + H-NH_2 \rightarrow C_2H_5-NH_2 + HCl$$

4. Cu *cianura de potasiu sau de sodiu*, derivații halogenați formează *nitrili*, adică atomul de halogen este înlocuit cu grupa $-CN$:



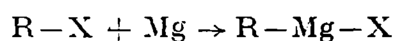
$$R-X + K-CN \rightarrow R-CN + KX$$

De exemplu, prin tratarea brometanului cu cianură de potasiu rezultă C_2H_5-CN, numit propionitril :



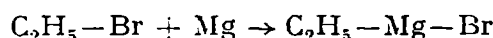
$$C_2H_5-Br + K-CN \rightarrow C_2H_5-CN + KBr$$

5. Cu *magneziu* (în mediu de eter etilic), derivații halogenați formează combinații în care atomul de magneziu se găsește între atomul de halogen și atomul de carbon de care era legat acesta, adică *compuși organo-magnezieni* :



$$R-X + Mg \rightarrow R-Mg-X$$

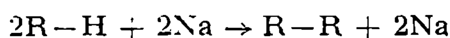
Un exemplu de asemenea reacție este formarea bromurii de etilmagneziu, $C_2H_5-Mg-Br$, din brometan și magneziu :



$$C_2H_5-Br + Mg \rightarrow C_2H_5-Mg-Br$$

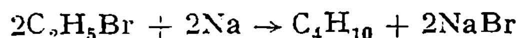
Această reacție este dată de toți derivații halogenați, indiferent de natura radicalului organic din moleculă.

6. *Sodiul metalic* transformă derivații monohalogenați ai alcanilor în alcani superiori (*sinteza Würtz*) :



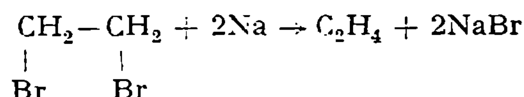
$$2R-H + 2Na \rightarrow R-R + 2Na$$

De exemplu, din brometan, sub acțiunea sodiului metalic, se formează butan :



$$2C_2H_5Br + 2Na \rightarrow C_4H_{10} + 2NaBr$$

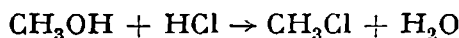
În mod analog, prin acțiunea sodiului metalic asupra derivaților dihalogenați alchilici, la care cei doi atomi de halogen sînt legați la doi atomi de carbon vecini, rezultă hidrocarbura nesaturată respectivă. Se reamintește metoda de preparare a etilenei din 1,2-dibrometan :



$$\underset{Br}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{Br}{\underset{|}{CH_2}} + 2Na \rightarrow C_2H_4 + 2NaBr$$

DERIVAȚI HALOGENAȚI AI HIDROCARBURILOR, MAI IMPORTANȚI

Clormetanul sau *clorura de metil*, CH_3Cl, se poate obține prin clorurare directă a metanului. În acest caz, însă, trebuie separat de ceilalți derivați clorurați formați o dată cu el, operație care prezintă o dificultate de fabricație. De aceea se preferă prepararea lui prin acțiunea acidului clorhidric asupra metanolului în prezență de catalizatori :



$$CH_3OH + HCl \rightarrow CH_3Cl + H_2O$$

Clormetanul este un gaz cu miros plăcut. Arde cu flacără cu margine verde. Se lichefiază la — 23,7°C. Clormetanul se întrebuințează la fabricarea culorilor de anilină, ca agent de metilare și ca agent frigorigen.

Cloretanul sau *clorura de etil*, C_2H_5Cl, se obține prin acțiunea acidului clorhidric asupra etanolului sau a etilenei, în prezența unui catalizator (clorură de aluminiu sau clorură ferică). Avantaje economice față de procedeul de fabricație prin adiția acidului clorhidric la etilenă prezintă însă fabricarea clorurii de etil prin clorurarea directă a etanului.

Cloretanul este un gaz care se lichefiază la + 12,2°C (din care cauză se ține în vase închise, speciale). Datorită frigului pe care îl produce la evaporare, se folosește drept anestezic (cunoscut în medicină sub numele de *kelen*). Cantități mari se folosesc la prepararea tetraetilplumbului și în aparatele frigorifere.

Triclormetanul, $CHCl_3$, numit și *cloroform*, poate fi obținut fie prin clorurarea metanului la 500°C, în prezență de catalizatori :



$$CH_4 + 3Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + 3HCl$$

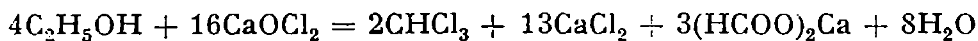
(în care caz trebuie separat de celelalte produse de clorurare ce se formează concomitent), fie prin tratarea acetonei, CH_3-CO-CH_3, cu acid hipocloros (sau hipoclorit de sodiu) :



$$CH_3-CO-CH_3 + 3HClO \rightarrow CHCl_3 + CH_3-COOH + 2H_2O$$

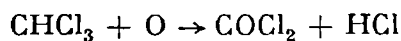
Intermediar se formează tricloracetona, $CCl_3-CO-CH_3$, care prin hidroliză trece apoi în cloroform și acid acetic. Această reacție poartă denumirea de *reacție holoformă*.

În practică, clorurarea se face cu clorură de var. În loc de acetonă se poate folosi etanol sau aldehidă acetică :



$$4C_2H_5OH + 16CaOCl_2 = 2CHCl_3 + 13CaCl_2 + 3(HCOO)_2Ca + 8H_2O$$

Cloroformul este un lichid incolor, mai greu decît apa. Are miros eterat, dulceag. Fierbe la 62°C. Este puțin solubil în apă, dar este un bun dizolvant al grăsimilor, rășinilor, iodului etc. La aer și lumină se autoxidează, trecînd în oxiclorură de carbon, $COCl_2$, *fosgenul*, o substanță foarte toxică :



$$CHCl_3 + O \rightarrow COCl_2 + HCl$$

Această oxidare poate fi împiedicată prin prezența alcoolului etilic.

Pentru proprietățile lui de bun dizolvant, cloroformul este folosit în industria cauciucului, uleiurilor, alcaloizilor etc. În medicină este folosit drept anestezic (pentru acest scop i se adaugă 1% alcool etilic și se păstrează în sticle colorate, spre a împiedica transformarea parțială în fosgen, care ar putea provoca accidente mortale în timpul anesteziei).

Tribrommetanul, $CHBr_3$, numit și *bromoform*, se prepară, ca și cloroformul, din alcool etilic sau acetonă, prin acțiunea hipobromiților. Industrial, se preferă fabricarea lui din acid acetic, prin tratare cu brom, la 300°C.

Bromoformul este un lichid incolor, mai greu decît apa ; fierbe la 15°C. Are un miros asemănător cu mirosul cloroformului. Este folosit în medicină.

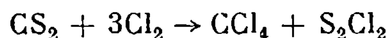
Triiodmetanul, CHJ_3, numit și *iodoform*, se prepară de asemenea din alcool etilic sau acetonă, prin tratare cu o soluție de iod în hidroxid alcalin :



$$C_2H_5OH + 4J_2 + 6KOH \rightarrow CHJ_3 + HCOOK + 5KJ + 5H_2O$$

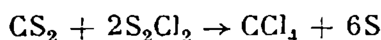
Iodoformul este o substanță cristalizată în foițe galbene, cu punct de topire 119°C ; este insolubil în apă, dar solubil în alcool și eter. Are un miros caracteristic, pătrunzător. Iodoformul este întrebuințat în medieină drept antiseptic.

Tetraclormetanul sau *tetraclorura de carbon*, CCl_4, se obține prin clorurarea metanului (fig. 66). De asemenea se poate obține prin acțiunea clorului asupra sulfurii de carbon :



$$CS_2 + 3Cl_2 \rightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$$

Clorura de sulf rezultată este utilizată și ca agent de clorurare în prezență de catalizatori ($SbCl_5$, $FeCl_3$) :



$$CS_2 + 2S_2Cl_2 \rightarrow CCl_4 + 6S$$

(Sulful este reintrodus în fabricația sulfurii de carbon.)

Tetraclorura de carbon este un lichid incolor, mai greu decît apa, cu miros care se aseamănă cu al cloroformului. Fierbe la 76°C. Este insolubil în apă, dar este un foarte bun dizolvant al rășinilor, grăsimilor, iodului etc. La aer și lumină este stabil. Fiind neinflamabil, se poate întrebuința pentru stingerea incendiilor (dar poate forma fosgen). Întrebuințarea principală a tetraclormetanului este ca dizolvant.

La Uzinele chimice Turda funcționează o instalație pentru producerea tetraclorurii de carbon după un procedeu de clorurare termică, original față de celelalte procedee similare, aplicate pe plan mondial. Ca produse secundare rezultă : cloroform, percloretilenă (un bun dizolvant) și tetracloretan (folosit ca insecticid).

Diclordifluormetanul, CCl_2F_2, cunoscut sub numele de *freon-12*, se obține din tetraclorură de carbon, prin înlocuirea a doi atomi de lcor cu fluor. Este primul compus cu fluor întrebuințat ca agent frigorigen ; prin

proprietățile sale frigorigene este cu mult superior substanțelor folosite în tehnică în acest scop (bioxid de sulf, amoniac, clormetan etc.) Freonul-12 este un gaz care se lichefiază la —28,9°C. Nu este inflamabil, nu întreține arderea și nu este toxic. De asemenea el nu corodează metalele uzuale ale mașinilor frigorifere.

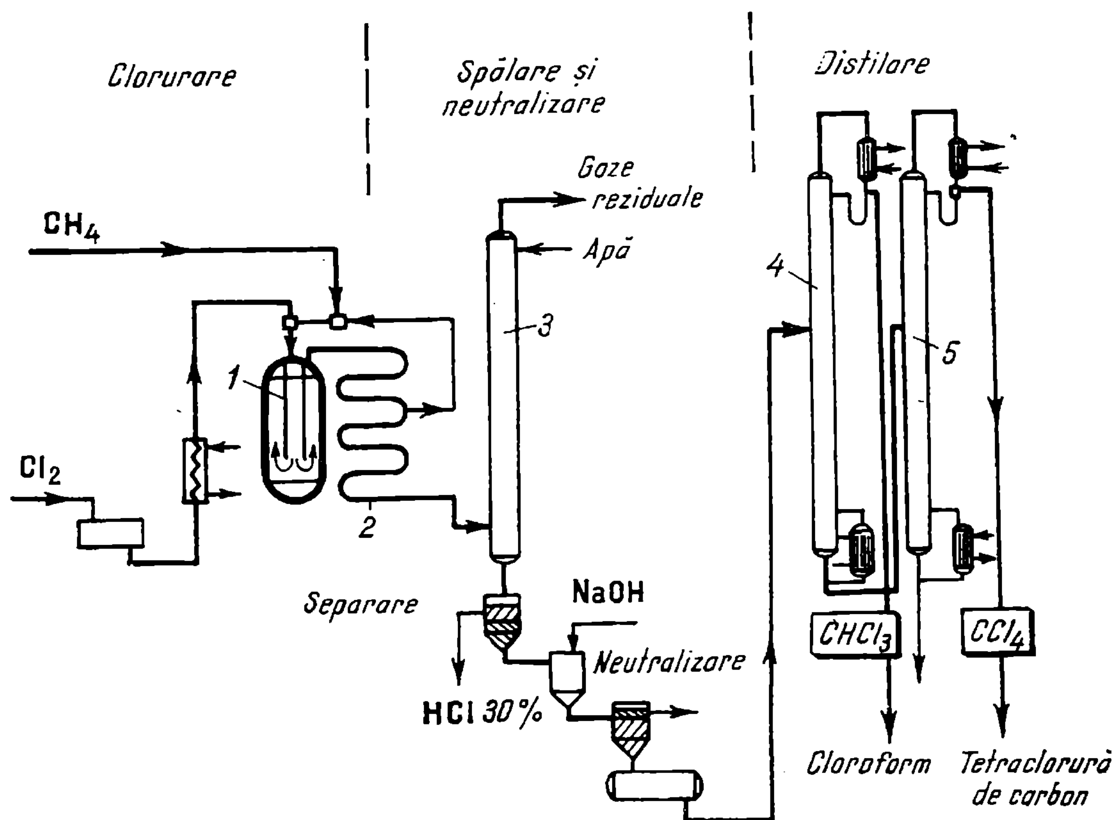
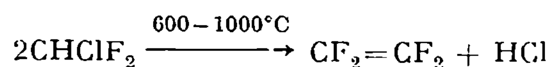


Fig. 66. Schema instalației pentru clorurarea metanului (la cloroform și tetraclorură de carbon):
1 — reactor; 2 — răcitoare; 3 — coloană de spălare; 4, 5 — coloane de distilare.

S-au preparat și alte calități de freon. Astfel, tot de la tetraclormetan se obține **monoclordifluormetan**, $CHClF_2$, numit și *freon-22*, care are proprietăți similare celor ale freonului-12, și **monoclortrifluormetan**, $CClF_3$, cunoscut în tehnica frigorifică drept *freon-13*, care produce temperaturi foarte scăzute (pînă la —100°C) etc.

Descompunerea termică a unora din derivații fluoroclorurați poate duce la formarea de derivați fluoroclorurați nesaturați. Astfel, din difluorclormetan rezultă în modul acesta tetrafluoretilena (*perfluoretilena*):



$$2CHClF_2 \xrightarrow{600-1000°C} CF_2{=}CF_2 + HCl$$

prin a cărei polimerizare se obține un produs macromolecular, extrem de stabil și rezistent din punct de vedere chimic, cu structura $—CF_2—CF_2—CF_2—$, cunoscut sub numele de *teflon*.

Hexaclorciclohexanul, $C_6H_6Cl_6$, se obține din benzen prin clorurarea intensă în prezența luminii solare sau la întuneric, fie în prezența de promotori (inițiatori de radicali liberi), fie prin introducerea clorului lichid, sub răcire, în benzen. Rezultă un amestec de mai mulți stereoizomeri, din care cinci în cantități mai mari, notați α, β, γ, δ, ε. Hexaclorciclohexanul este o substanță solidă, solubilă în unele produse petroliere. Dintre izomerii lui, cel mai important este izomerul γ, un foarte bun insecticid, cunoscut sub numele de *H.C.H*, *hexacloran*, *gamexan* etc.

La Uzinele chimice Turda există o instalație modernă pentru fabricarea hexaclorciclohexanului după procedeul fotochimic. Cantități însemnate de hexaclorciclohexan se produc și la Combinatul Chimic Borzești. Hexacloranul se folosește fie ca atare drept insecticid cu o puternică acțiune de șoc, fie în amestec. Astfel *heclotoxul* conține 1,5, respectiv 3 %, izomer activ de hexacloran.

Clorura de vinil, adică *cloretilena*, $CH_2{=}CHCl$, se prepară prin adiția acidului clorhidric la acetilenă, în prezența unei cloruri metalice sau prin clorurarea etilenei la 500°C.

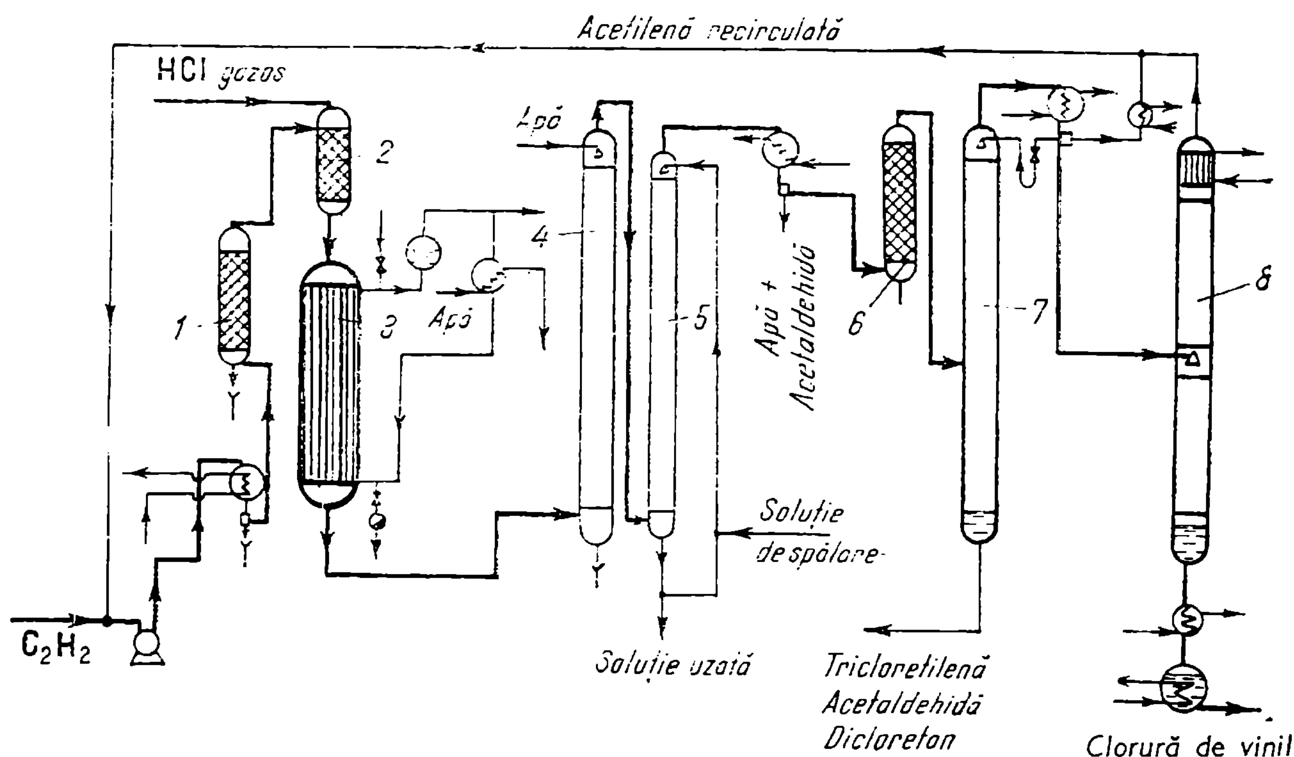


Fig. 67. Fabricarea clorurii de vinil din acetilenă:
1 — turn cu NaOH; *2* — coloană cu cărbune activ; *3* — reactor; *4* — coloană de absorbție; *5* — coloană de spălare; *6* — turn de uscare; *7* — coloană de distilare; *8* — coloană de purificare.

Adiția acidului clorhidric la acetilenă poate avea loc atît în fază lichidă cît și în fază gazoasă. Industrial se aplică procedeul în fază gazoasă, trecînd, la 160—180°C, acetilena și acidul clorhidric perfect uscate peste un catalizator format din clorură mercurică depusă pe cărbune activ. În fig. 67 se arată schematic fabricarea clorurii de vinil din acetilenă.

Clorura de vinil se mai poate prepara și prin clorurarea etilenei care se realizează prin diferite procedee.

După unul din procedee, etilena și clorul sînt injectate într-un curent de dicloretan de recirculare în care reacția se produce catalitic. Dicloretanul format, după spălare cu apă și purificare este vaporizat și parțial descompus într-un cuptor de piroliză, în clorură de vinil și acid clorhidric (fig. 68). Dicloretanul nereacționat este recirculat, iar clorura de vinil brută este supusă unei distilări în vederea obținerii purității necesare procesului de polimerizare în emulsie sau în suspensie. (Acidul clorhidric rezultat poate fi oxidat la clor și deci reluat pentru clorurarea etilenei.)

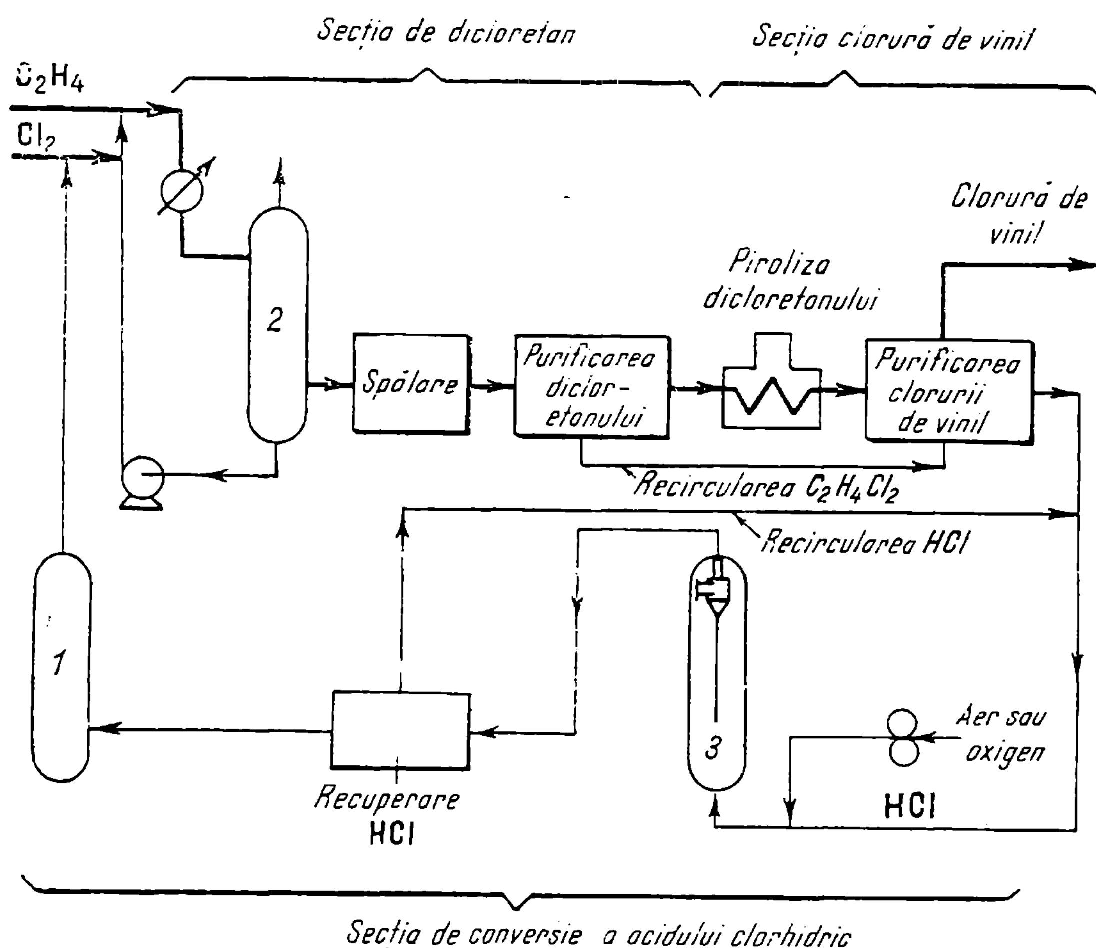
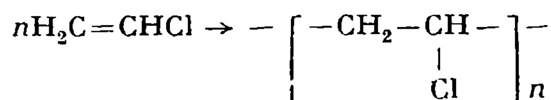


Fig. 68. Schema procesului pentru fabricarea clorurii de vinil din etilenă. (*Shell Developement Co.*):

1 — uscător pentru clor; *2* — reactor pentru dicloretan; *3* — conversia acidului clorhidric.

Clorura de vinil este un gaz la temperatura obișnuită; are p. f. = = 13,4°C. Datorită proprietății ei caracteristice de a se polimeriza, ea este un produs important în industria materialelor plastice.

Capacitatea de polimerizare a clorurii de vinil de bazează pe existența legăturii π:



$$nH_2C{=}CHCl \rightarrow -\left[-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}- \right]_n -$$

Formarea policlorurii de vinil, care se realizează după un mecanism radicalic, are loc mai repede decît formarea polietilenei. Aceasta se datorește prezenței clorului, care strică simetria moleculei și permite o mai repede desfacere a dublei legături.

Polimerizarea clorurii de vinil se face la 38—50°C, la presiuni de 6—8 at, în prezența unui promotor de tip peroxidic. Ea se face de obicei în emulsie; se poate realiza însă și în suspensie, cînd rezultă produse foarte pure.

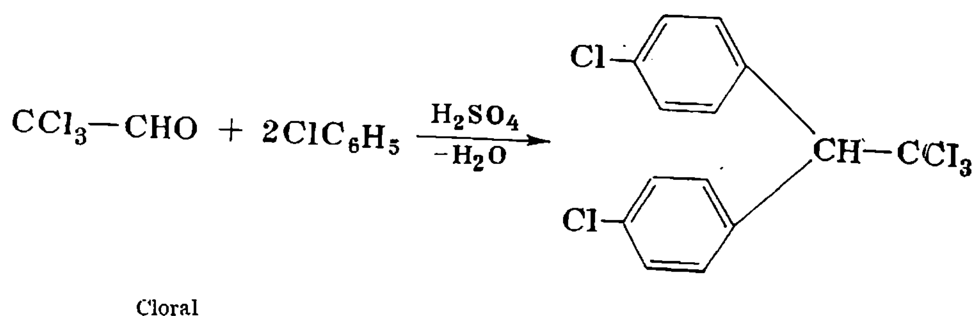
Policlorura de vinil este o pulbere, greu solubilă în dizolvanții obișnuiți și foarte rezistentă la acizi, alcalii etc. Sub această formă, clorura de polivinil este cunoscută sub numele de *vinilin* (*vinidur*, *vinoflex* etc.).

Clorura de polivinil fiind greu de prelucrat ca atare, se amestecă cu diferiți plastifianți și se folosește ca electroizolant, la prepararea pielii și a tălpilor sintetice, a fibrelor textile artificiale, a diferitelor obiecte uzuale, plăci de gramofon, tuburi și căptușeli de aparate în industria chimică etc.

Proprietăți corespunzătoare de rezistență chimică prezintă și copolimerul clorură de vinil și acetat de vinil, folosit pentru fabricarea de fibre, pardoseli etc.

Monoclorbenzenul, C_6H_5Cl, se obține prin acțiunea clorului asupra benzenului, în prezență de fier sau clorură de aluminiu. Clorbenzenul este un lichid incolor, cu punct de fierbere 132°C. Se întrebuințează ca produs intermediar la sinteze de coloranți, la prepararea fenolului etc. Prin clorurarea lui se obține un amestec de *o*-și *p*-diclorbenzeni. Ultimul este un bun insecticid. Cantități mari de monoclorbenzen sînt folosite la fabricarea *p,p'*-diclordifeniltricloretanului, produs cu proprietăți puternic insecticide, cunoscut sub numele prescurtat de *D.D.T.*

Aceasta se obține din monoclorbenzen și cloral (aldehida tricloracetică), în prezența unor agenți de condensare (ca de exemplu acid sulfuric, anhidridă sulfurică, clorură de zinc):



La noi în țară se fabrică *p,p'*-diclordifeniltricloretan la combinatul chimic Borzești; el este folosit ca insecticid de contact sub numele de *detoxan*.

Clorura de benzil, $C_6H_5-CH_2Cl$, se obține prin clorurarea toluenului, la 130°C, și iradiere cu lumină ultravioletă. Este un lichid care fierbe la 179°C. Clorura de benzil se întrebuințează într-o serie de sinteze organice și, uneori, ca substanță lacrimogenă.

ANTIDĂUNĂTORI

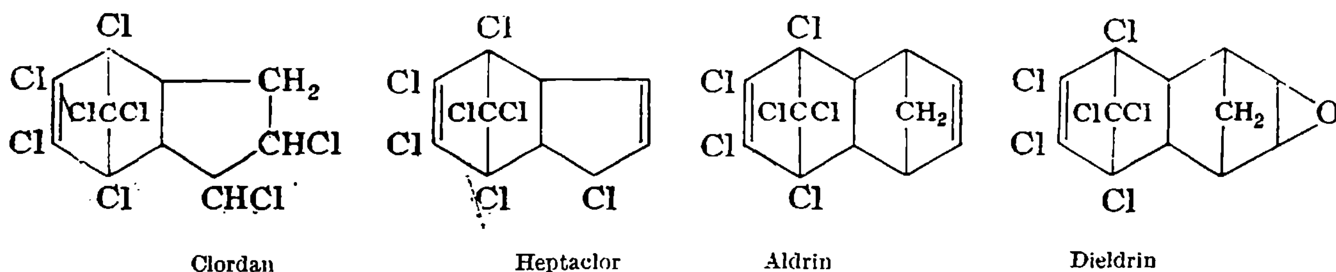
Antidăunătorii sînt substanțe chimice, de obicei obținute pe cale de sinteză şi folosite drept mijloace pentru combaterea dăunătorilor. Deşi chimia antidăunătorilor a început după primul război mondial, dezvoltarea ei a marcat o ascensiune puternică de abia după cel de al doilea război mondial.

După domeniul de aplicare, se deosebesc trei clase mari de antidăunători : *insecticide*, *fungicide* şi *ierbicide*.

Insecticide. Pentru combaterea insectelor au fost folosite, inițial, compuşi anorganici, ca de exemplu, arseniați, fluoruri, compuşi de seleniu sau de sulf etc. şi numai în măsură redusă unii compuşi organici de origine vegetală, ca de exemplu, preparate cu nicotină sau extracte de piretru. Astăzi însă, aproape toate preparatele aplicate pentru combaterea insectelor sînt de natură organică. Ele fac parte din următoarele trei clase de compuşi : hidrocarburi clorurate, compuşi organici ai fosforului, carbamați.

Dintre *insecticide clorurate* trebuie menționați *p, p'*-diclordifeniltricloretanul, prescurtat *D.D.T.*, şi hexaclorciclohexanul (izomerul γ) prescurtat *H.C.H.* Deşi aceste substanțe au fost cunoscute de foarte mult timp, proprietățile lor insecticide au fost descoperite de abia de trei decenii.

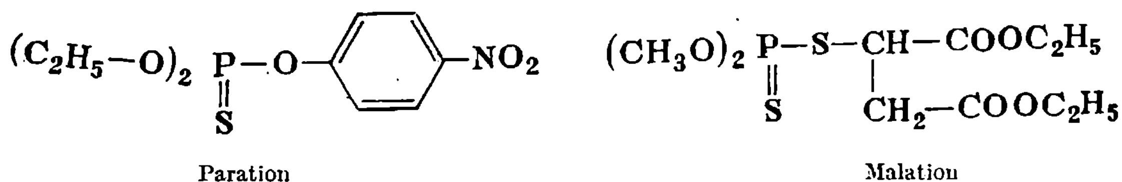
O grupă interesantă de insecticide clorurate se obțin din compuşi dienici ; ele au un conținut ridicat de clor. Reprezentanți ai acestei grupe sînt : *clordan*, *heptaclor*, *aldrin*, *dieldrin* :



Clordan Heptaclor Aldrin Dieldrin

Toate aceste produse sînt insecticide de contact, întrucît la simplul contact cu insecta pătrund în organismul acesteia şi o omoară prin paralizie.

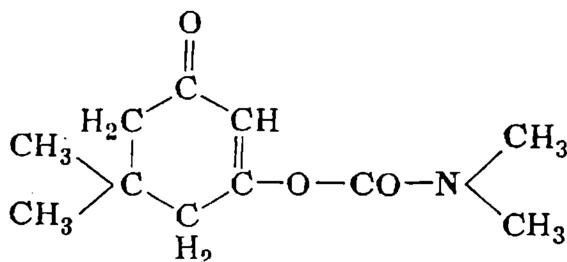
Dintre *insecticide cu fosfor*, cel mai important este *esterul O,O-dietil-O-p-nitrofenilic al acidului tiofosforic*, cunoscut sub numele de *paration* :



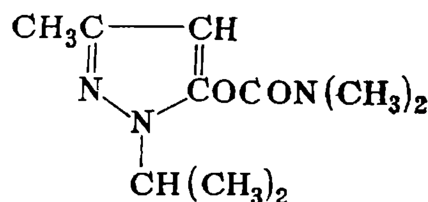
Paration Malation

Fiind însă foarte toxic pentru animale cu sînge cald, este de multe ori înlocuit cu esteri ai acidului fosforic mai puțin toxici, cum este de exemplu, *malationul*. Aceste produse sînt de asemenea insecticide de contact.

Dintre *carbamați*, insecticide cu spectru de acțiune specific, care au acțiune parțial de contact, parțial de sistem, sînt *dimetan* și *isolan* :



Dimetan



Isolan

Ca o subclasă a insecticidelor trebuie considerate *acaridicele*, substanțe cu acțiune specifică față de acarieni. Din punct de vedere chimic aparțin unor clase de compuși organici ai sulfului, mai ales esteri ai acizilor sulfonici, carbinoli terțiari, compuși organici ai fosforului.

Fungicide. Pentru combaterea unor ciuperci dăunătoare, pe lîngă produși pe bază de cupru (săruri anorganice ale cuprului) și sulf molecular, se folosesc astăzi ca fungicide : unele *chinone halogenate*, ca de exemplu 2,3,5,6-tetraclor-1,4-benzochinona (*cloranilul*), *derivați ai acidului ditiocarbamic*, ca de exemplu sarea de zinc al acidului dimetilditiocarbamic (*Ziram*) etc.

Ierbicide. Distrugerea selectivă a buruienilor, fără dăunarea plantelor de cultură învecinate este o problemă esențială a combaterii dăunătorilor. Pe lîngă ierbicidele cunoscute de natură anorganică (cianați, borați, cianamidă de calciu etc.) sau organică (fenoli halogenați, dinitroalchilfenoli etc.) în ultimii ani s-au impus în practică numeroase noi produse cu acțiune selectivă : *derivați ai unor acizi fenoxi-carboxilici*, în special *acidul 2,4-diclorfenoxiacetic*, utilizat sub formă de sare de sodiu, sau săruri cu baze organice, sub numele de *2,4-D*, *derivați ai unor acizi halogeno-carboxilici*, cum este *acidul tricloracetic*, *uretani*, *derivați ai ureei etc.*

COMBINAȚII ORGANICE CU OXIGEN

Un număr important de combinații organice conțin în molecula lor unul sau mai mulți atomi de oxigen legați de scheletul de atomi de carbon al moleculei. Dintre aceste combinații, mai importante sînt *combinațiile hidroxilice*, *combinațiile carbonilice* și *combinațiile carboxilice*.

COMBINAȚII HIDROXILICE

Combinațiile hidroxilice pot fi considerate derivate din hidrocarburi prin înlocuirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen cu grupe hidroxil, —OH. Formula generală a unui compus monohidroxilic este deci R-OH, în care R reprezintă radicalul hidrocarburii respective.

După natura radicalului organic, combinațiile hidroxilice pot fi de mai multe tipuri :

a) Dacă hidroxilul este legat de un radical al unei hidrocarburi saturate, aciclice sau ciclice, combinația hidroxilică respectivă se numește *alcool.* Tot alcooli sînt și combinațiile în care hidroxilul este legat de un radical al unei hidrocarburi nesaturate, cu condiția ca hidroxilul să nu fie legat de unul din atomii de carbon ai dublei legături, precum și combinațiile în care hidroxilul este legat de o catenă laterală a unei hidrocarburi aromatice.

b) Dacă hidroxilul este legat de unul din atomii de carbon ai dublei legături dintr-o hidrocarbură nesaturată, combinația respectivă se numește *enol.*

c) Dacă hidroxilul este legat de un nucleu aromatic, combinația respectivă se numește *fenol.*

După numărul grupelor hidroxil din moleculă, se deosebesc : *combinații monohidroxilice* (*monoalcooli și monofenoli*) și *combinații polihidroxilice* (*polialcooli și polifenoli*).

Numele combinațiilor hidroxilice este format din numele hidrocarburii de la care derivă, la care se adaugă sufixul *ol.* De exemplu, de la metan derivă metan*ol*; dela etan derivă etan*ol*; de la xilen derivă xilen*ol* etc.

Sînt menținute denumirile adoptate universal de *fenol*, *cresol*, *naftol* etc.

Pentru denumirea combinațiilor polihidroxilice se introduc particulele *di*, *tri*, *tetra* etc. între numele hidrocarburii și sufixul *ol.* De exemplu, propantri*ol.*

ALCOOLI

După cum s-a arătat, alcoolii sînt combinații organice care conțin grupa hidroxil legată de un radical de hidrocarbură, cu condiția ca atomul de carbon de care este legat hidroxilul să nu aparțină unei duble legături sau unui nucleu aromatic.

După natura radicalului de hidrocarbură se deosebesc mai multe tipuri de alcooli :

— dacă radicalul derivă de la o hidrocarbură saturată (aciclică sau ciclică), alcoolul respectiv este un *alcool saturat* (de exemplu etanolul, CH_3-CH_2OH) ;

— dacă în radical se găseşte o dublă legătură, alcoolul respectiv este un *alcool nesaturat* (de exemplu alcoolul alilic, $CH_2=CH-CH_2OH$;
— dacă în radical se găseşte un nucleu aromatic, alcoolul respectiv este un *alcool aromatic* (de exemplu alcoolul benzilic, $C_6H_5-CH_2OH$).

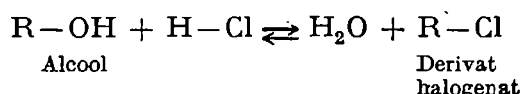
După numărul grupelor hidroxil din moleculă, alcoolii pot fi: *monohidroxilici* (*monoalcooli*), de exemplu etanolul, C_2H_5OH, sau *polihidroxilici* (*polialcooli*), de exemplu propantriolul, $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$. Alcoolii care conţin două grupe hidroxil legate de atomi de carbon diferiţi (alcoolii dihidroxilici) se numesc *glicoli*, de exemplu glicolul, CH_2OH-CH_2OH.

ALCOOLI MONOHIDROXILICI

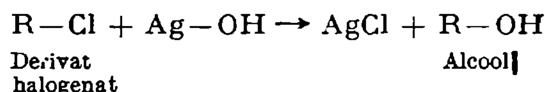
Structură şi nomenclatură. Cercetînd formula alcoolilor monohidroxilici, care în expresia cea mai generală este R—OH, se observă că ei pot fi consideraţi nu numai ca derivaţi ai hidrocarburilor prin înlocuirea unui atom de hidrogen cu o grupă hidroxil, — OH, ci şi ca derivaţi ai apei, rezultaţi prin înlocuirea unui atom de hidrogen printr-un radical organic:



Din datele experimentale rezultă că în alcooli există o grupă —OH legată cu o singură valenţă de un atom de carbon dintr-un radical de hidrocarbură. Astfel, dacă se tratează un alcool cu acid clorhidric gazos rezultă apă şi un derivat halogenat, conform ecuaţiei generale:



Prin urmare, dacă atomul de halogen monovalent a înlocuit dintr-o dată atomul de hidrogen şi atomul de oxigen din alcool, înseamnă că aceştia au format o grupă monovalentă, adică un hidroxil. În mod invers, dintr-un derivat halogenat se poate ajunge la un alcool prin tratare cu hidroxid de argint:

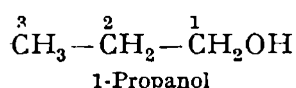


Deşi denumirea raţională a alcoolilor este formată după regula arătată, prin adăugarea sufixului *ol* (sau prefixul *hidroxi*) la numele hidrocarburii de bază, mai este uzuală şi nomenclatura veche, după care numele alcoolilor este indicat prin asocierea termenului *alcool* cu numele radicalului respectiv. De exemplu, se obişnuieşte a se mai numi etanolul, *alcool etilic*; propanolul, *alcool propilic*.

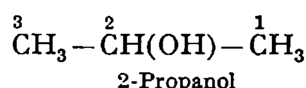
O altă nomenclatură a alcoolilor, mai puţin uzuală, ţine seamă la formarea numelor de cel mai simplu alcool, — capul seriei —, anume metanolul, care era numit *carbinol*, considerînd

toți ceilalți alcooli drept omologi ai carbinolului. Astfel, etanolul după această nomenclatură se numește *metilcarbinol.*

Ca la orice combinație organică, la denumirea alcoolului trebuie să se țină seamă și de existența izomerilor. De exemplu, avînd în vedere că există doi propanoli, ei sînt desemnați ca : 1-propanol și 2-propanol :



1-Propanol



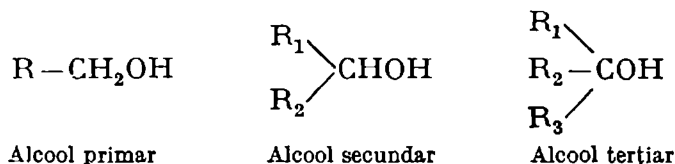
2-Propanol

după poziția atomului de carbon de care este legat hidroxilul.

Clasificarea alcoolilor monohidroxilici. Alcoolii monohidroxilici pot fi clasificați după atomul de carbon de care este legat hidroxilul (primar, secundar sau terțiar) în :

— *alcooli primari,* care cuprind grupa $-CH_2OH$;
— *alcooli secundari,* care cuprind grupa $>CHOH$;
— *alcooli terțiari,* care cuprind grupa $-\!\!\!>COH$.

Ei pot fi reprezentați prin formulele generale :



(în care R_1, R_2, R_3 sînt radicali de hidrocarburi).

De exemplu, etanolul, CH_3-CH_2OH, este un alcool primar; propanolul, $CH_3-CHOH-CH_3$, este un alcool secundar; 2-metil-2-propanolul, $CH_3-C(CH_3)OH-CH_3$, este un alcool terțiar.

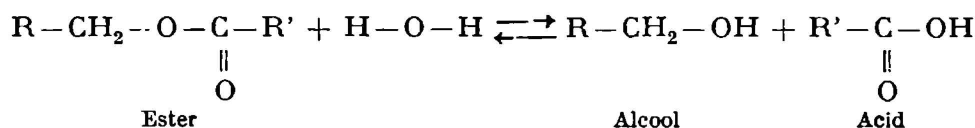
Metode de preparare. Deși alcoolii derivă de la hidrocarburi, totuși, în general, nu se substituie direct atomul de hidrogen din hidrocarbură, cu grupa hidroxil; pentru prepararea alcoolilor se recurge la alți derivați ai hidrocarburilor.

1. *Hidroliza derivaților halogenați ai hidrocarburilor* este o metodă curentă de preparare a alcoolilor :



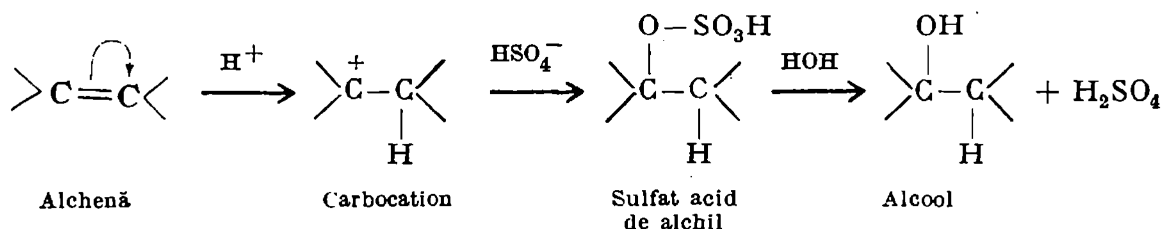
Ea se efectuează diferit, după natura derivatului halogenat (de obicei prin fierbere cu hidroxizi alcalini).

2. *Hidroliza esterilor* (atît ai acizilor anorganici cît și ai acizilor organici) cauzează scindarea acestora în alcool și acid. Ea poate fi realizată de multe ori cu apă, mai ales sub presiune, dar mai ușor în mediu acid sau alcalin :



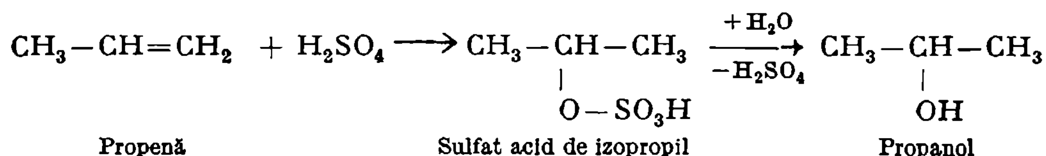
3. *Hidratarea alchenelor* este de asemenea o metodă de obţinere a alcoolilor, des aplicată. Adiţia apei la alchene este posibilă uneori direct, în prezenţa unui acid tare sau, în general, prin formarea intermediară a unui sulfat acid de alchil, care apoi este supus hidrolizei.

Mecanismul reacţiei de hidratare a alchenelor poate fi exprimat astfel:



Etapa determinantă de viteză este formarea carbocationului. Ca sursă de protoni nu se folosesc hidracizi, — care au tendinţă de adiţie —, ci acid sulfuric, care furnizează ionii HSO_4^-, slab nucleofili; chiar dacă aceşti ioni se adiţionează, sulfaţii rezultaţi se hidrolizează foarte repede în apă.

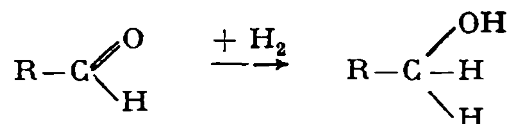
Această reacţie are importanţă industrială. Ea se poate aplica pentru prepararea alcoolilor din alchene inferioare, obţinute prin cracarea petrolului (propene, butene etc):



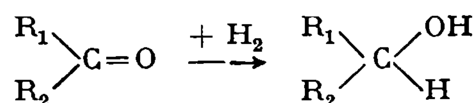
sau pentru prepararea etanolului din etilena provenită din gazul de cocserie. (Alchenele se dizolvă în acid sulfuric concentrat, după care soluţia se diluează cu apă.)

4. *Hidrogenarea aldehidelor şi cetonelor* poate fi aplicată ca metodă de obţinere a alcoolilor. Ea se efectuează cu hidrogen activ (obţinut cu sodiu metalic în soluţie apoasă sau alcoolică) sau, uneori, catalitic, în prezenţă de platină, paladiu etc.

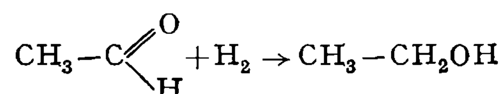
Prin hidrogenarea aldehidelor se obţin alcooli primari:



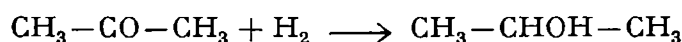
iar prin hidrogenarea cetonelor, alcooli secundari:



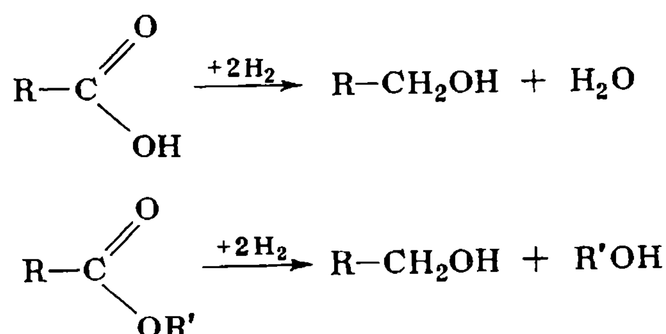
De exemplu, prin hidrogenarea acetaldehidei, CH_3-CHO, se obține etanol, C_2H_5OH :



sau prin hidrogenarea acetonei, $CH_3-CO-CH_3$, se obține 2-propanol, $CH_3-CHOH-CH_3$:

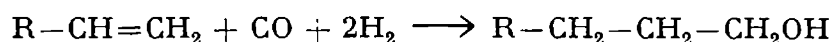


5. *Hidrogenarea acizilor carboxilici* cu catenă lungă (sau a esterilor lor) este o metodă importantă pentru obținerea unor alcooli superiori :



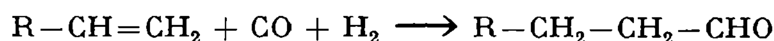
Reducerea acizilor întîmpină însă mari dificultăți. Se lucrează de obicei la 250°C și 200 at, folosind catalizatori de cupru-cobalt.

6. *Oxosinteza*, adică adiția de CO și H_2 la alchene, reprezintă o metodă de obținere a alcoolilor superiori aplicată în tehnică :



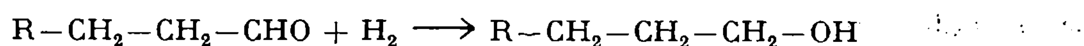
Se lucrează sub presiuni și la temperaturi ridicate (180—200°C) cu catalizator de cobalt.

Procesul constă în două etape : În prima etapă are loc reacția alchenei cu oxid de carbon și hidrogen, în prezență de catalizatori de cobalt, formînd o aldehidă cu un atom de carbon în plus față de alchenă :



(Această aldehidă poate fi separată dacă se urmărește numai obținerea ei.)

În a adoua etapă, produsul rezultat brut este supus hidrogenării, cînd se obține un alcool :



cum și mici cantități de hidrocarburi și uleiuri grele, subproduse care sînt separate apoi printr-o distilare finală.

După acest proces se poate fabrica, de exemplu, ***butiraldehida*** și ***butanolul*** (fig. 69).

7. ***Acțiunea combinațiilor organo-metalice asupra diferitelor combinații organice***, îndeosebi asupra aldehidelor și cetonelor, este o altă metodă de sinteză a alcoolilor. Această acțiune constă într-o reacție de adiție la dubla legătură C=O; alchilul se leagă de atomul de carbon, iar restul combina-

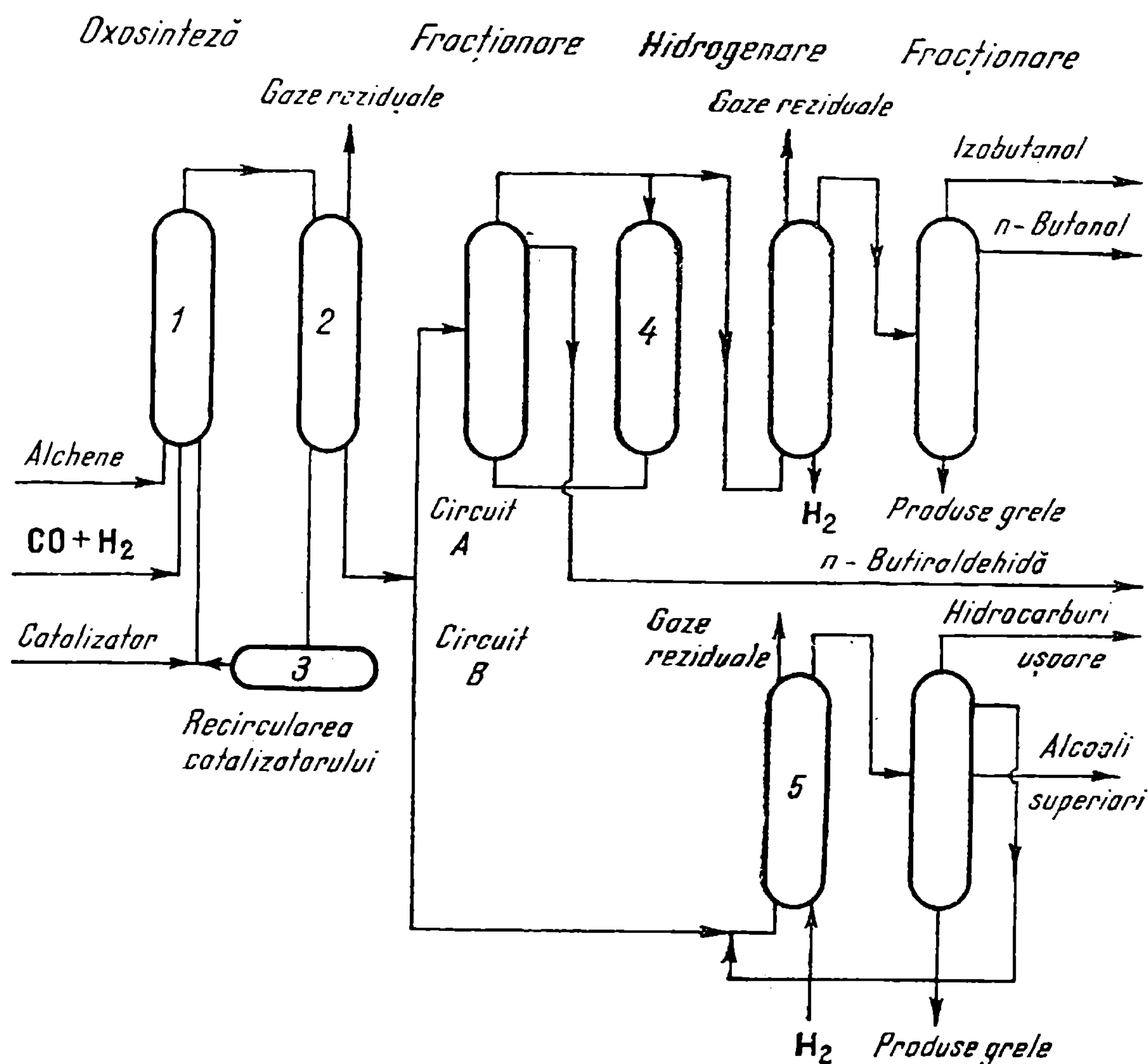
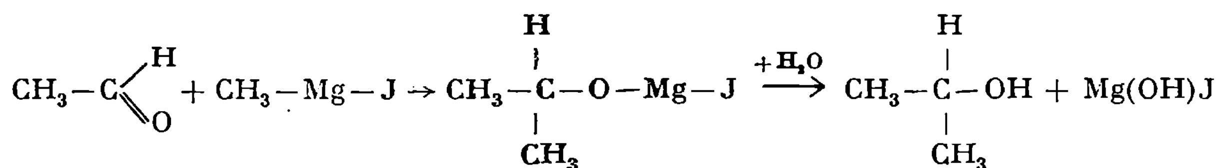


Fig. 69. Schema procesului pentru producerea aldehidelor și alcoolilor din alchene, oxid de carbon și hidrogen (*Hoechst-Uhde Corp.*):

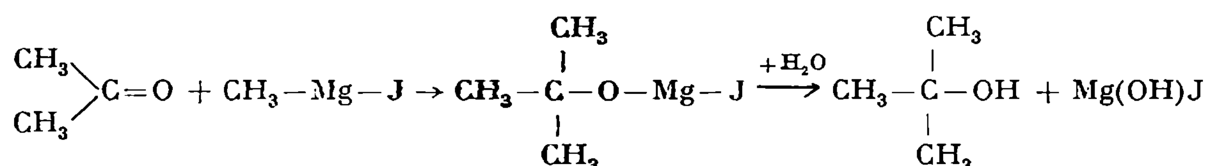
1 – reactor pentru oxosinteză; *2* – reactor de cataliză; *3* – separator de catalizator; *4*, *5* – coloane de hidrogenare.

ției organo-metalice se leagă de atomul de oxigen. Produsul obținut este nestabil și, prin hidroliză, trece într-un a cool și o halogenură bazică a metalului respectiv. În cazul aldehidelor se obțin alcooli secundari, iar în cazul cetonelor, alcooli terțiari. În modul acesta, prin acțiunea iodurii de

metilmagneziu, $CH_3—Mg—J$, asupra acetaldehidei, $CH_3—CHO$, se obține 2-propanol (alcool izopropilic), $CH_3—CHOH—CH_3$:



iar prin acțiunea iodurii de metilmagneziu asupra acetonei, $CH_3—CO—CH_3$, rezultă alcoolul butilic terțiar (trimetilcarbinol), $(CH_3)_3COH$:

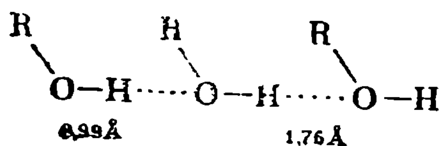


Formaldehida face excepție, prin faptul că formează, după această metodă, alcooli primari.

Alcoolii rezultați conțin în moleculă un număr mai mare de atomi de carbon decît combinația carbonilică inițială.

Proprietăți fizice. Alcoolii, la temperatură obișnuită, sînt substanțe incolore, lichide sau solide. Punctele lor de fierbere sînt cu mult mai ridicate decît ale hidrocarburilor de la care provin, și chiar mai ridicate decît ale altor combinații organice asemănătoare lor. Această comportare deosebită se datorește faptului că, în stare lichidă, alcoolii formează *asociații moleculare*, adică nu se găsesc sub formă de R-OH, ci mai multe molecule de alcool sînt legate între ele prin *legături (punți) de hidrogen*, astfel încît formează asociații de tipul $(R—OH)_x$. Aceste legături de hidrogen se formează între atomul de hidrogen al unei molecule și atomul de oxigen al altei molecule; ele s nt cauzate de polaritatea grupei hidroxil.

Legătura de hidrogen este de natură deosebită. Sarcina pozitivă a nucleului de hidrogen, concentra ă într-un volum foarte mic, are o acțiune de atracție asupra electronilor neparticipanți ai atomului de oxigen din altă moleculă de alcool. Legăturile de hidrogen sînt mai puternice decît legăturile produse prin forțe van de Waals, dar mai slabe decît legăturile covalente. Distanța între molecule legate prin forțe van der Waals este 3,4Å, legătura de hidrogen H...O între molecule de alcool este de circa 1,7°A, iar legătura O—H din alcool este de circa 1Å :



Energia de legătură a unei punți de hidrogen este de 5—7 kcal/grupă, deci aproximativ de 10 ori mai mică decît o covalență.

În stare de vapori, legăturile între moleculele de alcool se desfac, iar alcoolul rămîne sub formă neasociată. (Același fenomen se întîlnește și la apă, la acizi carboxilici etc.)

Alcoolii primari au puncte de fierbere mai ridicate decît alcolii secundari izomeri cu ei, iar cei secundari fierb la temperaturi mai ridicate decît cei terţiari.

Densitatea alcoolilor este în general mai mică decît a apei (tabela 13). Aceasta se datoreşte acţiunii ecranante a radicalilor alchil asupra grupei OH, care stînjeneşte asocierea. Această acţiune este cea mai accentuată la alcoolii terţiari.

Tabela 13

Constantele fizice ale unor alcooli monohidroxilici

Alcoolul	Formula	p.t. °C	p.f. °C	d_4^{20}
Metanol	CH_3-OH	− 97,0	+ 64,7	0,789
Etanol	C_2H_5-OH	−114,1	+ 78,3	0,789
1-Propanol (normal)	C_3H_7-OH	−127,0	+ 97,2	0,803
2-Propanol (alcool izopropilic)	$CH_3-CHOH-CH_3$	− 85,8	+ 82,3	0,785
1-Butanol (normal)	C_4H_9-OH	− 80,0	+117,7	0,809
2-Butanol (alcool butilic secundar)	$CH_3-CH_2-CHOH-CH_3$	lichid	+ 99,5	0,808
1-Metilpropanol (alcool izobutilic)	$(CH_3)_2CH-CH_2-OH$	−108,0	+107,9	0,802
2-Metilpropanol (alcool butilic terţiar)	$(CH_3)_3C-OH$	+ 25,5	+ 82,8	0,786
1-Pentanol (alcool amilic normal)	$C_5H_{11}-OH$	− 78,8	+138,0	0,814
Ciclohexanol	$C_6H_{11}-OH$	+ 23,5	+161,5	0,900
Fenilmetanol (alcool benzilic)	$C_6H_5-CH_2OH$	− 15,7	+205,2	1,043

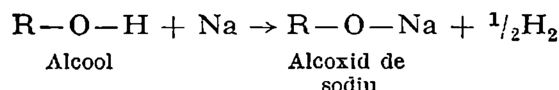
Solubilitatea alcoolilor în apă scade cu creşterea numărului atomilor de carbon în moleculă. Metanolul, etanolul şi propanolul se amestecă în orice proporţii cu apa. Ei sînt buni dizolvanţi pentru unii compuşi organici. Alcoolii superiori sînt insolubili în apă şi au proprietatea de a proteja de umiditate substanţele pe care le acoperă.

Solubilitatea alcoolilor este o urmare a structurii lor, formate dintr-o grupă —OH (liofilă), care are tendinţa de a forma legături de hidrogen, şi un radical de hidrocarbură, nepolar (liofob). Grupa —OH transmite solubilitatea acelor dizolvanţi cu care poate forma legături de hidrogen, indiferent dacă aceşti dizolvanţi posedă ei înşişi hidrogen polar (de exemplu apa, amine, acizi carboxilici) sau sînt acceptori de hidrogen (de exemplu cetone). Radicalul de hidrocarbură nu este solvatat de aceşti dizolvanţi; el este însă solvatat de acei dizolvanţi cu care nu formează legături de hidrogen (ca de exemplu hidrocarburile sau derivaţii halogenaţi ai hidrocarburilor). Ca urmare, în măsura în care grupa —OH sau radicalul de hidrocarburi predomină în molecula alcoolului, acesta va fi solubil în una sau alta din grupele de dizolvanţi sau eventual parţial miscibili în ambele aceste grupe. De aceea metanolul, etanolul şi propanolii sînt miscibili cu apa şi cu alţi dizolvanţi organici; butanolii sînt numai parţial miscibili cu apa, iar alcoolii cu catenă lungă sînt practic insolubili în apă.

Proprietăți chimice. Datorită existenței în moleculă a grupei $-OH$, la alcooli se deosebesc diferite posibilități de reacții : în unele reacții are loc înlocuirea hidrogenului din grupa hidroxil cu un reactant electrofil ; în alte reacții, întreaga grupă hidroxil este înlocuită cu un reactant nucleofil.

1. *Înlocuirea hidrogenului din grupa hidroxil* este posibilă datorită polarității legăturii $O-H$, care permite scindarea hidrogenului ca proton și înlocuirea lui cu alți parteneri de reacție electrofili. Deși alcoolii, spre deosebire de acizi, se consideră practic produși neutri (constanta K de disociere : $R-OH \rightleftharpoons RO^- + H^+$ este atît de mică, — de ordinul 10^{-10} —, încît alcoolii nu reacționează cu bazele spre a forma săruri), totuși atomul de hidrogen are un caracter activ ; el poate fi înlocuit de metale, de radicali alchili, arili etc.

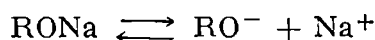
a) *Înlocuirea atomului de hidrogen funcțional cu metale* duce la compuși cu compoziția ROM, denumiți *alcoxizi* (denumire care înlocuiește denumirea veche de *alcoolați*). De exemplu, CH_3ONa, se numește *metoxid* de sodiu ; C_2H_5ONa, *etoxid* de sodiu. Reacția are loc numai cu metale active. Ea este puternic exotermă în cazul metalelor alcaline :



$$\underset{\text{Alcool}}{R-O-H} + Na \rightarrow \underset{\text{Alcoxid de sodiu}}{R-O-Na} + {}^1/_2H_2$$

deși nu atît de energică ca reacția similară între un metal alcalin și apa, unde se produce aprinderea hidrogenului degajat. Și metalele alcalino-pămîntoase pot forma alcoxizi. În cazul aluminiului, acesta trebuie în prealabil amalgamat înainte de a reacționa cu alcoolii.

Alcoxizii au caracter ionic (cu excepția celor de aluminiu). În solnție alcoolică se disociază practic complet :



$$RONa \rightleftharpoons RO^- + Na^+$$

În soluție apoasă hidrolizează, cu regenerarea alcoolului inițial, întrucît echilibrul :



$$RONa + HOH \rightleftharpoons ROH + NaCH$$

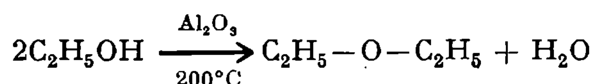
este puternic deplasat spre dreapta.

b) *Înlocuirea atomului de hidrogen funcțional cu un radical alchil* (*alchilare, eterificare*) duce la compuși cu compoziția R-O-R', denumiți *eteri*. Ca agenți de alchilare pot fi folosiți chiar alcooli. În acest caz trebuie să se producă eliminare de apă în condiții energice :



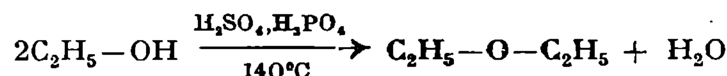
$$R-O-H + H-O-R' \rightarrow R-O-R' + H_2O$$

Astfel, trecînd etanol la 200°C peste un catalizator (de Al_2O_3) se obține eterul etilic :



$$2C_2H_5OH \xrightarrow[200°C]{Al_2O_3} C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O$$

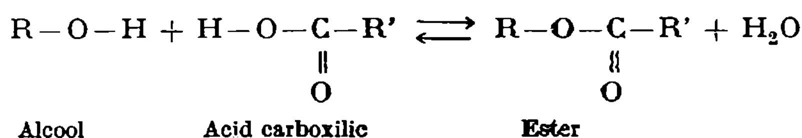
Deshidratarea poate fi realizată şi cu acid sulfuric sau acid fosforic, la 140°C :



$$2C_2H_5-OH \xrightarrow[140°C]{H_2SO_4, H_3PO_4} C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O$$

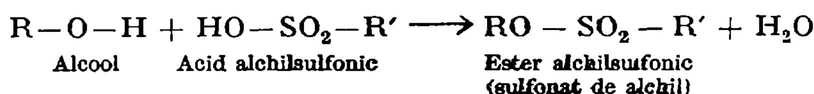
Ca produse secundare de reacţie rezultă însă şi alchenele respective.

c) *Înlocuirea atomului de hidrogen funcţional cu un radical acil*(*acilare, esterificare*) duce la compuşi cu compoziţia $RO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'$, denumiţi *esteri.* Ca agenţi de acilare, respectiv substanţe ce conţin în moleculă un radical acid (un acil), $R-CO-$, pot fi folosiţi acizi carboxilici, $R-COOH$, şi unii derivaţi ai lor (de exemplu clorurile acide, $R-COCl$) :



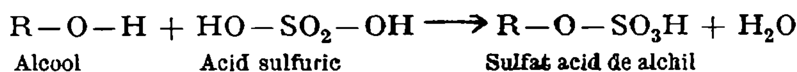
$$R-O-H + H-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R' \rightleftharpoons R-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R' + H_2O$$

În mod similar se produce reacţia între alcooli şi acizi sulfonici, $R-SO_3H$:



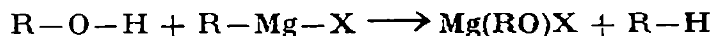
$$R-O-H + HO-SO_2-R' \longrightarrow RO-SO_2-R' + H_2O$$

sau între alcooli şi acizi anorganici, ca de exemplu :



$$R-O-H + HO-SO_2-OH \longrightarrow R-O-SO_3H + H_2O$$

d) *Inlocuirea atomului de hidrogen funcţional* are loc şi în reacţia dintre un alcool şi un compus organomagnezian :



$$R-O-H + R-Mg-X \longrightarrow Mg(RO)X + R-H$$

folosită de *Zerevitinov* pentru determinarea aşa-numitului *hidrogen activ* (v. „*Compuşi organo-magnezieni*".

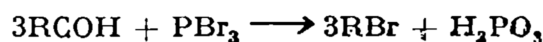
2. *Înlocuirea întregii grupe hidroxil* este posibilă datorită polarităţii legăturii C—O, care polaritate este însă mai slabă decît la legătura C—X în derivaţii halogenaţi ai hidrocarburilor.

a) *Înlocuirea grupei funcţionale cu un halogen* reprezintă una din metodele de obţinere a halogenurilor de alchil. Ea se poate realiza tratînd un alcool cu un hidracid halogenat (HBr, HJ) :



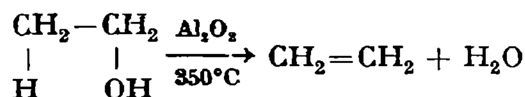
$$ROH + HBr \longrightarrow RBr + H_2O$$

sau cu o halogenură de fosfor (PBr_3, PCl_5) :



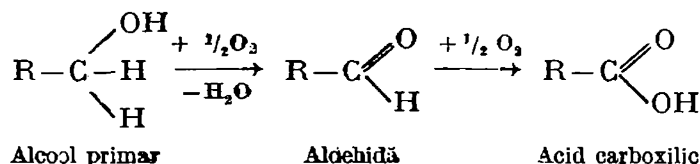
$$3RCOH + PBr_3 \longrightarrow 3RBr + H_3PO_3$$

b) *Scindarea grupei hidroxil* o dată cu un atom de hidrogen în poziția α (adică de la un atom de carbon vecin) este o metodă de obținere a alchenelor. Ea se realizează la temperaturi ridicate, mai ales în prezență de agenți deshidratanți :

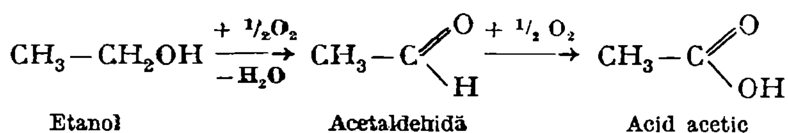


3. *Oxidarea alcoolilor* este favorizată de prezența grupei —OH; ea se desfășoară diferit, funcție de numărul atomilor de hidrogen legați de atomul de carbon de care este legată și grupa —OH.

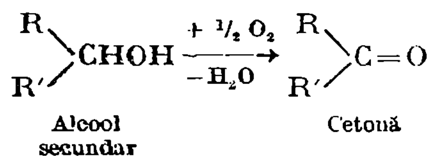
Alcoolii primari, în condiții nu prea energice de oxidare, cu oxidanți uzuali (ca de exemplu bicromat de potasiu în soluție de acid sulfuric), sau catalitic, sînt oxidați pînă la aldehide. În condiții mai energice de oxidare (de exemplu cu permanganat de potasiu), oxidarea poate merge pînă la acizi carboxilci :



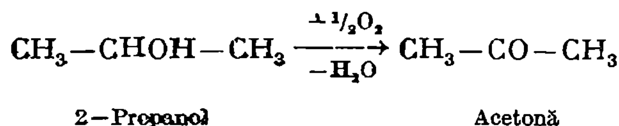
Astfel, prin oxidarea etanolului rezultă acetaldehida și apoi acidul acetic :



Alcoolii secundari sînt oxidați de oxidanți uzuali pînă la cetone :

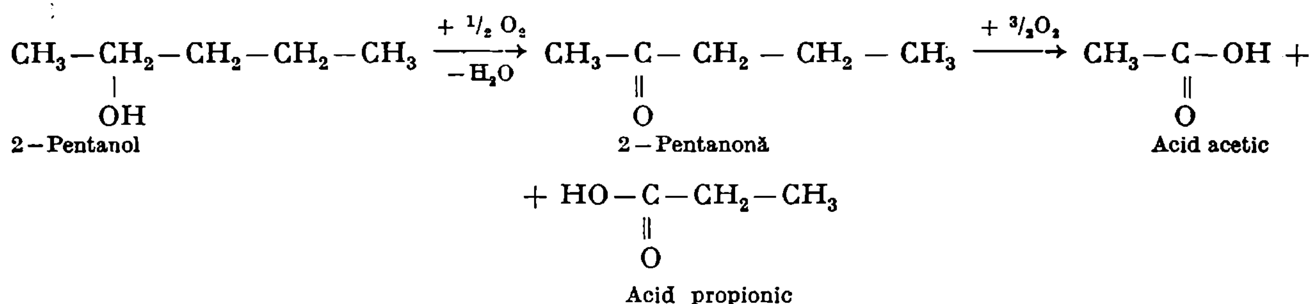


Astfel, alcoolul izopropilic este oxidat la acetonă (propanonă) :



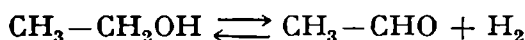
În condiții de oxidare energică se produce o rupere a catenei cu formare de acizi cu molecule mai mici, care împreună au același număr de

atomi de carbon ca și alcoolul inițial. De exemplu, din 2-pentanol pot rezulta acid acetic și acid proprionic :



Alcoolii terțiari, în condiții obișnuite de oxidare, sînt rezistenți; în condiții energice de oxidare se produce ruperea catenei cu formarea mai multor molecule de acizi cu număr mai mic de atomi de carbon în moleculă decît alcoolul inițial.

Transformarea alcoolilor primari și secundari în aldehide și cetone se efectuează și catalitic (dehidrogenare), trecînd vapori de alcool peste un catalizator, — negru de platină sau cupru fin divizat —, la circa 300°C (*Sabatier)*. De exemplu, etanolul poate fi transformat pe această cale în acetaldehidă :



ALCOOLI MONOHIDROXILICI MAI IMPORTANȚI

Metanolul sau *alcoolul metilic*, CH_3OH, este cunoscut sub numele de *spirt de lemn*, după materia primă din care se obține. Există două procedee mai importante pentru fabricarea metanolului, și anume : distilarea uscată a lemnului și sinteza din oxid de carbon și hidrogen.

Distilarea lemnului (*carbonizarea*) se efectuează industrial în cuptoare închise (retorte), la temperaturi de aproape 500°C. Din lemne uscate rezultă în medie : 15 % gaze ; 25 % apă ; 2 % metanol ; 6 % acid acetic ; 18 % gudroane și 34 % mangal. (Procentele de produse de distilare și mangal variază după esența lemnului folosit și după modul cum a fost condusă distilarea.)

Gazele și vaporii rezultați în timpul carbonizării sînt trecuți într-o instalație de condensare, de unde gazele necondensabile sînt separate de condensat. Din 1 m^3 masă lemnoasă rezultă la distilarea lemnului 80—100 m^3 gaze. Compoziția lor depinde de modul de carbonizare și de temperatură : 45—55% CO_2, 28—35% CO, 3,5—10% CH_4, 1—5%H_2, 0—2% C_2H_6. Gazele au o putere calorifică de 2000—3000 kcal/m^3 ; ele pot fi utilizate pentru încălzirea retortelor, a cazanelor cu abur etc.

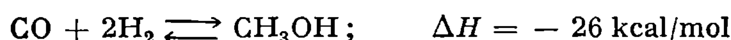
Condensatul este format din acid pirolignos și gudroane de lemn. Acidul pirolignos este un amestec de 8—10 % acid acetic și omologi, 3 % fracțiune alcoolică, 7 % gudroane solubile și 80 % apă.

Îndepărtarea gudroanelor solubile din condensat se face prin distilare ; gudroanele rămîn ca reziduu în vasele de distilare. Vaporii de acid pirolignos sînt trecuți în vase care conțin lapte de var, unde acidul acetic este reținut sub formă de acetat de calciu impur, iar restul de produse volatile (fracțiunea alcoolică) este trecut mai departe în coloane de fracționare pentru separarea componenților mai importanți.

Fracțiunea alcoolică are, aproximativ, următoarea compoziție : 65—70 % metanol, 10—15 % acetonă, 10—15 % acetat de metil, 1—3 % acetaldehidă, 0,5—1 % alcool alilic.

Fracțiunile de la începutul distilării fracțiunii alcoolice („*frunți*“) cum și cele de la sfîrșitul distilării („*cozi*“) sînt amestecate și date în consum sub numele de „*spirt denaturat*“.

Sinteza metanolului :

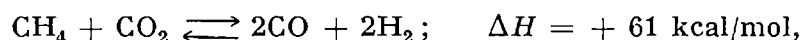


$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH ; \qquad \Delta H = -26 \text{ kcal/mol}$$

este o reacție favorizată de presiune. Materia primă, — amestecul de o parte oxid de carbon și două părți hidrogen (*gazul de sinteză*) —, este trecută sub presiunea de 250—300 at și la temperatură de 300—400°C, peste catalizatori (oxid de zinc și oxid de crom). Condițiile de reacție trebuie respectate deoarece materia primă, în alte condiții, se transformă în benzine sintetice (*procedeul Fischer-Tropsch*). De asemenea, la temperaturi și presiuni mai ridicate, alături de metanol se obțin alcooli superiori, îndeosebi alcoolul izobutilic.

Obținerea *gazului de sinteză* prin conversia metanului se poate realiza catalitic cu oxigen, vapori de apă și bioxid de carbon.

Aburul favorizează conversia oxidului de carbon în bioxid de carbon, iar prin adăugare de bioxid de carbon se deplasează echilibrul de conversie a metanului :



$$CH_4 + CO_2 \rightleftarrows 2CO + 2H_2 ; \qquad \Delta H = +61 \text{ kcal/mol,}$$

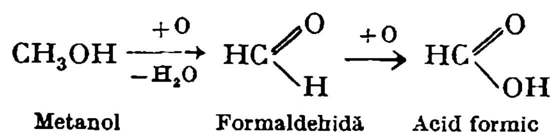
spre formarea oxidului de carbon, o reacție puternic endotermă.

În fig. 70 se arată schema fabricației metanolului din gaz de sinteză (obținut din metan).

Gazul de sinteză format, după ce este eliberat de urme de CO_2, vapori de apă și CH_4 netransformat, este comprimat la presiunea necesară și trimis în reactorul de sinteză a metanolului. Metanolul brut obținut trebuie eliberat de impurități (gaze dizolvate, eter metilic, alcooli superiori, urme de acizi etc.).

Metanolul este un lichid incolor, cu punct de fierbere de 64,7°C ; are miros pătrunzător, eterat și este toxic. Se amestecă cu apa în orice proporție. Este un bun dizolvant pentru rășini, grăsimi și unii coloranți. Prin

oxidare lentă se transformă în formaldehidă, iar prin oxidare energică, în acid formic :



$$CH_3OH \xrightarrow[-H_2O]{+O} HC\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} \xrightarrow{+O} HC\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$$

Metanol Formaldehidă Acid formic

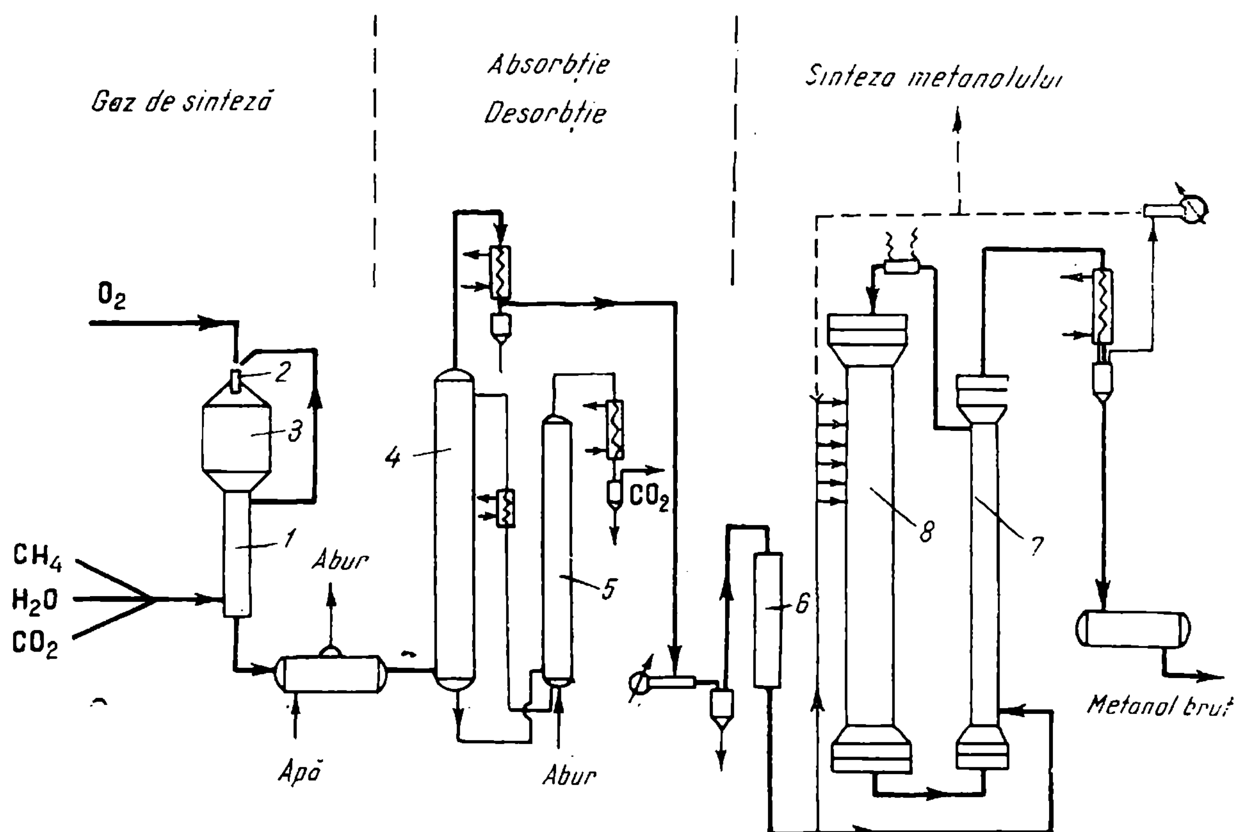
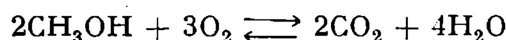


Fig. 70. Schema procesului pentru obținerea metanolului din gaz de sinteză (rezultat prin conversia catalitică a metanului) :

1 — schimbător de căldură; *2* — amestecător-arzător; *3* — reactor catalitic; *4* — coloană de absorbție; *5* — coloană de desorbție; *6* — coloană cu cărbune activ; *7* — preîncălzitor; *8* — reactor de sinteză.

Metanolul arde cu flacără albastruie formînd bioxid de carbon și apă :

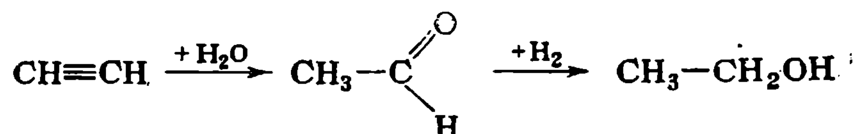


$$2CH_3OH + 3O_2 \rightleftarrows 2CO_2 + 4H_2O$$

Fiind otrăvitor, el se adaugă, împreună au alte substanțe, etanolului pentru denaturare („*spirt denaturat*"). Metanolul se întrebuințează de asemenea pentru prepararea unor produse intermediare necesare industriei coloranților, la prepararea formaldehidei, la prepararea clormetanului, ca agent de metilare a multor substanțe organice, în industria materialelor plastice etc. Fiind un bun dizolvant, este mult întrebuințat în industria lacurilor și a vopselelor.

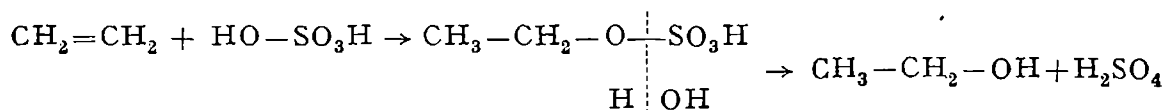
Etanolul sau *alcoolul etilic*, C_2H_5OH, se mai numește *spirt*. El se poate obține prin sinteză, dar mai ales prin fermentația zaharurilor.

Dintre *metodele de sinteză*, cele mai multe folosesc acetilena ca materie primă. După unele procedee, acetilena, prin hidratare, este transformată în acetaldehidă care apoi este supusă unei hidrogenări catalitice (în prezența nichelului, la 140°C) :



Procedeul prezintă avantaje din punct de vedere tehnic, dar nu este economic

După alte procedee, acetilena, prin hidrogenare moderată, este trecută în etilenă. Aceasta este tratată cu acid sulfuric, în prezență de oxid de cupru, la 75—80°C și presiune de 15 at. Din reacție rezultă întîi sulfatul acid de etil, din care, printr-o hidroliză ulterioară, se obține etanol :



În loc de a trece etilena în sulfat acid de etil, ea poate fi transformată în cloretan, CH_3-CH_2Cl, prin hidroliza căruia rezultă de asemenea etanol.

Ca materie primă se poate folosi în loc de acetilenă, direct acetaldehida, respectiv etilena.

Fermentația zaharurilor este calea utilizată pentru obținerea celor mai mari cantități de alcool. Deși fermentația alcoolică este cunoscută din antichitate, cauza fermentației și procesele chimice care au loc au fost lămurite mult mai tîrziu.

În esență, transformarea zaharurilor (de exemplu, a glucozei, $C_6H_{12}O_6$) în alcool poate fi redată prin reacția (*Gay-Lussac*, 1789) :

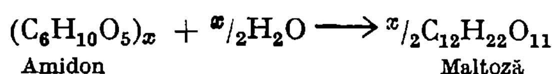


care însumează procesul destul de complicat al fermentației. *L. Pasteur* (1857) a legat acest proces de prezența celulelor vii din drojdia de bere (*Saccharomyces cerevisiae*). El a observat că soluția de zahăr fermentează în prezența drojdiei de bere, dar poate fi menținută neschimbată dacă se păstrează sterilizată și izolată de aer. Ulterior, *Ed. Buchner* (1897) a dovedit că fermentația se produce independent de existența celulelor vii de drojdie de bere. Pentru aceasta, a sfărîmat (prin frecare cu nisip) drojdia de bere și a presat masa astfel obținută ; el a observat că sucul rezultat prin filtrare are aceeași acțiune ca și drojdia de bere proaspătă, adică chiar în cantități foarte mici poate să producă o fermentație energică. Prin urmare, fermen-

taţia nu este produsă de celula vie, ci de enzima conţinută în aceasta şi care poate fi separată. Ulterior s-a stabilit că această enzimă (*zimaza*) nu este unitară, ci un amestec de mai multe enzime (circa 12).

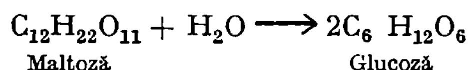
Dar nu numai glucoza poate fi transformată în alcool; industrial, alcoolul se obţine în cea mai mare parte din amidon, substanţă cu compoziţie mai complicată decît glucoza. Amidonul trebuie trecut întîi într-o formă mai simplă, şi anume în maltoză.

Transformarea amidonului în maltoză este de asemenea o reacţie enzimatică. Ea este produsă de *diastaza* sau *amilaza*, care se găseşte în malţ (bobul de orez încolţit). Această transformare este redată prin reacţia :



$$\underset{\text{Amidon}}{(C_6H_{10}O_5)_x} + {}^{x}/_{2}H_2O \longrightarrow \underset{\text{Maltoză}}{{}^{x}/_{2}C_{12}H_{22}O_{11}}$$

Maltoza, la rîndul ei, este transformată în glucoză sub influenţa enzimei *maltaza*, care se găseşte tot în drojdia de bere :



$$\underset{\text{Maltoză}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Glucoză}}{2C_6H_{12}O_6}$$

Prepararea industrială a etanolului cuprinde mai multe operaţii. Ca materii prime se folosesc cereale sau cartofi, pentru conţinutul lor de amidon. Cerealele sau cartofii sfărîmaţi sînt amestecaţi cu apă la temperatura de 60°C şi, preferabil, sub presiune de circa 3 at, pînă cînd rezultă o cocă. Independent, se pregăteşte malţ, prin încolţirea orzului. Malţul terciuit cu apă este amestecat cu coca de amidon în zaharificator, un dispozitiv prevăzut cu agitator şi serpentină de răcire. Temperatura nu trebuie să depăşească 60°C, deoarece, altfel, amilaza este distrusă. După circa o oră, amestecul din zaharificator se transformă într-un lichid subţire şi cu gust dulce : cea mai mare parte din amidon s-a transformat în maltoză.

Lichidul obţinut este răcit la 15—20°C, după care i se adaugă drojdie de bere. Aceasta se înmulţeşte şi, după un timp, începe o fermentaţie energică. Fermentaţia alcoolică durează 2—3 zile. Vasele în care se produce fermentaţia trebuie răcite, deoarece prin fermentarea fiecărui kilogram de zahăr se degajă 133 kcal. Bioxidul de carbon format în acest timp poate fi colectat.

Prin fermentaţia alcoolică se produce un lichid, numit *plămadă*, care conţine pînă la 18 % alcool, restul fiind apă, cantităţi mici de glicerină, alcooli propilic, butilic, amilic etc. Acest lichid este supus unei prime distilări, în urma căreia rezultă etanolul brut, de 90 % concentraţie. Reziduul de la distilare se numeşte *borhot* şi este folosit ca nutreţ pentru vite, deoarece conţine proteine, grăsimi etc.

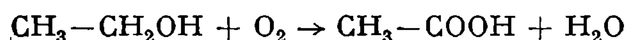
Alcoolul brut este supus rectificării, în coloana de rectificare, obţinîndu-se ca produs de distilare un alcool de 96,5 %, iar ca reziduu de distilare, glicerina şi *fuzelul*, un lichid uleios format din alcooli superiori (propilic, butilic, amilic).

Alcoolul de 95,6 % este un amestec azeotrop, cu punct de fierbere 78,15°C ; de aceea, pentru obţinerea unui alcool pur (*alcool absolut*) nu se poate recurge la încă o distilare, ci se aplică metode speciale, de exemplu tratarea cu substanţe care se combină cu uşurinţă cu apa (oxid de calciu, sulfat de calciu calcinat etc.), urmată de distilare.

Altă materie primă pentru fabricarea etanolului este celuloza din lemn, respectiv hidraţii de carbon obţinuţi prin hidroliza cu acizi a celulozei din deşeuri lemnoase, stuf etc. Alcoolul rezultat este impurificat cu mici cantităţi de metanol. De asemenea s-a încercat o valorificare a leşiilor bisulfitice de la industria celulozei în vederea obţinerii etanolului.

Etanolul este un lichid incolor, cu gust arzător, care fierbe la 78,32°C și se solidifică la – 114,1°C. Este mult mai ușor decît apa (d^{20} = 0,7893). Se amestecă cu apa în orice proporție. Etanolul dizolvă multe substanțe: iod, fosfor, hidroxizi alcalini, unele rășini etc.; precipită albumina, gelatina și alte proteine. Introdus în organism în cantități mici, sub formă de băuturi alcoolice, constituie uneori un stimulent; băut în cantități mari, este toxic.

Prin oxidare prelungită, etanolul se transformă în acid acetic:



$$CH_3-CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3-COOH + H_2O$$

Fenomenul se întîlnește și în uatură, la oțetirea vinului (*fermentația acetică*).

Ca și metanolul, etanolul arde cu flacără albăstruie, trecînd în bioxid de carbon și apă:



$$CH_3-CH_2OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

Tratat cu acid sulfuric, etanolul trece în eter etilic.

Etanolul este întrebuințat pentru prepararea diferitelor băuturi spirtoase, ca dizolvant în industria lacurilor și vopselelor, în industria coloranților, la fabricarea explozivilor, în industria farmaceutică, pentru prepararea unor medicamente (în special la fabricarea eterului etilic), a cauciucului sintetic (procedeul Lebedev), la conservarea preparatelor anatomice, ca dezinfectant, în parfumerie, la unele termometre etc. Alcoolul absolut este folosit drept carburant în avioanele cu reacție, sau în amestec cu benzina pentru motoarele cu explozie.

Propanolii sau *alcoolii propilici*, C_3H_7OH, se cunosc sub forma celor doi izomeri: *alcoolul propilic normal* și *alcoolul izopropilic*.

1-Propanolul sau *alcoolul propilic normal*, $CH_3-CH_2-CH_2OH$, se extrage din fuzel prin distilare fracționată. Este un lichid cu miros plăcut; fierbe la 97,2°C. Se folosește ca dizolvant.

2-Propanolul sau *alcoolul izopropilic*, $CH_3-CHOH-CH_3$, se poate prepara din propenă, obținută din gazele de cracare a țițeiului. Este un lichid incolor care fierbe la 82,3°C și este miscibil cu apa în orice proporție. Se folosește de asemenea ca dizolvant și la prepararea acetonei.

Butanolii sau *alcoolii butilici*, C_4H_9OH, pot exista sub formă de patru izomeri, toți cunoscuți, dintre care mai importanți sînt:

Alcoolul butilic normal sau *1-butanolul*, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$, se obține în cantități mai mari, în amestec cu acetonă și etanol, prin fermentația amidonului din porumb și orez. După altă metodă industrială, se obține din acetaldehidă, prin diferite operații. Este un lichid cu punct de fierbere 117,7°C, folosit ca dizolvant pentru lacuri de nitroceluloză, la prepararea unor esențe de fructe, în parfumerie etc.

Alcoolul butilic secundar sau *2-butanolul*, $CH_3-CH_2-CHOH-CH_3$, este un lichid care fierbe la 99,5°C. Se obține din *2*-butena separată din

gazele de cracare. Are aproape aceleași întrebuințări ca alcoolul butilic normal.

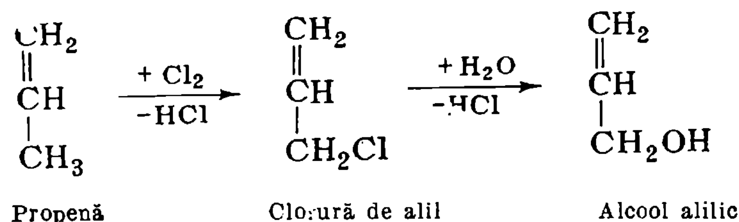
La noi în țară s-a realizat fabricația alcoolului butilic secundar, prin a cărui dehidrogenare catalitică se obține metiletilcetona (M.E.C.)

Alcoolii amilici, $C_5H_{11}OH$, există sub forma a opt izomeri, care sînt toți cunoscuți. Dintre aceștia, mai importanți sînt următorii:

Alcoolul izoamilic de fermentație sau *2-metil-4-butanolul*, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2OH$, este un lichid ce fierbe la 132°C. Se găsește în mușețel, dar mai ales în fuzelul rămas de la distilarea alcoolului etilic, unde este amestecat cu alt izomer, *2-metil-1-butanolul*, $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2OH$, cunoscut pentru proprietățile lui optice sub numele de *alcool amilic optic activ*. Amestecul acestor doi izomeri se folosește ca dizolvant, la prepararea unor esențe de fructe etc.

Alcoolul alilic sau *3-propen-1-ol*, $CH_2=CH-CH_2OH$, este cel mai simplu alcool nesaturat. Metoda obișnuită de preparare a acestui alcool este prin distilarea glicerinei cu acid formic.

Altă metodă de sinteză folosește ca materie primă propena, extrasă din gazele de cracare din industria petrolieră. Propena, prin clorurare la circa 500°C, trece în clorură de alil, care prin hidroliză (cu soluție de carbonat acid de sodiu) se transformă în alcool alilic:



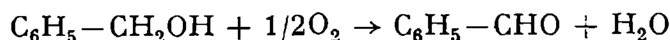
Alcoolul alilic este un lichid care fierbe la 97°C; are miros înțepător și este miscibil cu apa în orice proporție. Esterii lui sînt folosiți în industria materialelor plastice ca monomeri.

Datorită caracterului nesaturat, poate adiționa halogeni, iar prin hidogenare formează alcool propilic.

Alcoolul benzilic, $C_6H_5-CH_2OH$, este cel mai simplu alcool aromatic. El se prepară prin tratarea clorurii de benzil cu hidroxid de sodiu, sau prin reducerea benzaldehidei.

Este un lichid mai puțin greu decît apa ($d = 1{,}04$), cu miros plăcut aromat; fierbe la 205,2°C. Nu este solubil în apă.

Ca oricare alcool, alcoolul benzilic poate forma esteri sau eteri. Prin oxidare, trece în benzaldehidă:

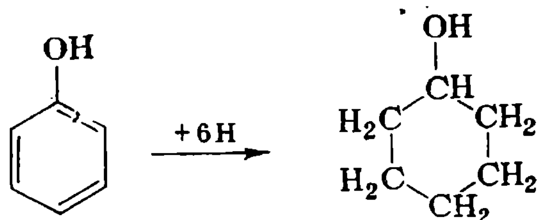


$$C_6H_5-CH_2OH + 1/2O_2 \rightarrow C_6H_5-CHO + H_2O$$

și, mai departe, în acid benzoic, C_6H_5-COOH.

Alcoolul benzilic și esterii săi sînt folosiți în parfumerie.

Ciclohexanolul se obţine industrial prin hidrogenarea fenolului pe catalizator de nichel, la circa 160°C:



Este un lichid uleios, cu miros de camfor, care manifestă reacţiile alcoolilor secundari. Este folosit ca dizolvant, component esteric, cum şi la obţinerea ciclohexanonei, necesară în industria fibrelor sintetice.

ALCOOLI POLIHIDROXILICI

După cele arătate, combinaţiile organice care conţin în moleculă mai multe grupe hidroxil fixate la atomi de carbon diferiţi ai unei catene liniare sînt alcooli polihidroxilici.

Numele alcoolilor polihidroxilici se formează în modul obişnuit, prin adăugarea sufixului *diol*, *triol*, *tetrol*... la numele hidrocarburii, după numărul grupelor hidroxil existente în moleculă.

ALCOOLI DIHIDROXILICI (GLICOLI)

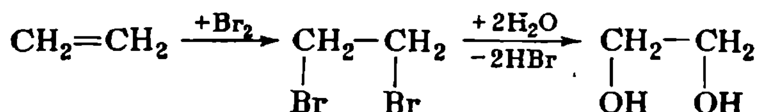
Alcoolii dihidroxilici se numesc *glicoli*. La denumirea lor se ţine seamă de aşezarea relativă a grupelor —OH în moleculă. Astfel, dacă aceste grupe se găsesc la doi atomi de carbon vecini, alcoolul respectiv este un α-*glicol*; dacă între cei doi atomi de carbon de care sînt legate grupele —OH se mai găseşte un atom de carbon, alcoolul respectiv este un β-*glicol*.

Se mai cunosc γ, δ, ..., *glicoli*. Astfel, etandiolul (sau etilenglicolul), CH_2OH-CH_2OH, numit şi *glicol*, este un α-glicol; 1,3-propandiolul, $CH_2OH-CH_2-CH_2OH$, este un β-glicol.

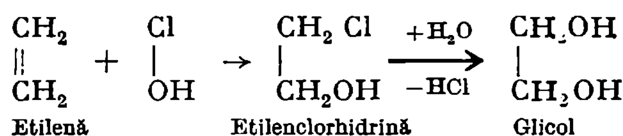
Metode de preparare. Glicolii se pot obţine prin următoarele metode mai importante:

1. *Hidroliza derivaţilor dihalogenaţi ai hidrocarburilor* este o metodă analogă preparării alcoolilor monovalenţi. Ea constă în înlocuirea cu grupa —OH a atomilor de halogen legaţi la atomi de carbon vecini din derivatul halogenat Aceasta se realizează preparînd întîi derivatul dihalogenat, de obicei dibromurat, prin adiţia bromului la o alchenă, care după aceea

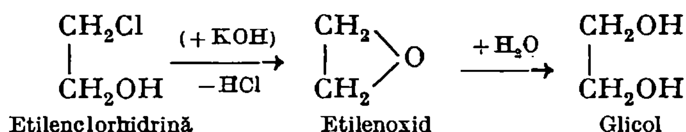
se fierbe cu apă, în prezenţă de carbonat alcalin. Metoda este foarte importantă la prepararea α-glicolilor (*Würtz*, 1859):



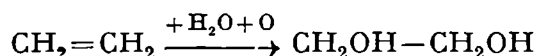
2. *Hidroliza clorhidrinelor*, obţinute prin adiţia acidului hipocloros la dubla legătură alchenică, duce de asemenea la glicoli. În modul acesta, din etilenă, — prin intermediul etilenclorhidrinei —, se obţine glicol:



3. *Hidroliza oxizilor etilenici* (*epoxizilor*) în prezenţă de acizi este o metodă industrială de obţinere a glicolului. Epoxizii se pot obţine la rîndul lor din clorhidrine, prin tratare cu o bază:



4. *Oxidarea dublei legături a alchenelor* cu o soluţie diluată de permanganat de potasiu poate fi folosită pentru a obţine, de exemplu, glicolul din etilenă:



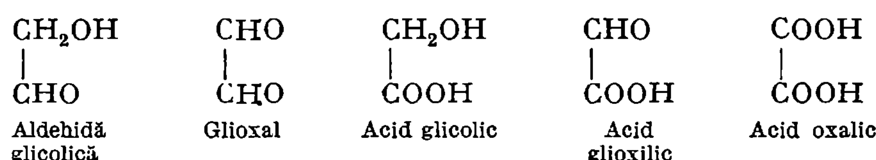
Proprietăţi fizice. Glicolii sînt lichide incolore, vîscoase, cu gust dulceag, de unde le vine şi numele („*glicos*"=dulce). Termenii superiori sînt solizi. Atît punctele de fierbere, cît şi densităţile sînt mai mari decît cele ale alcoolilor monovalenţi cu acelaşi număr de atomi de carbon. De exemplu, glicolul fierbe la 197°C şi are densitatea (la 0°C) 1,127, pe cînd etanolul fierbe la 78,3°C şi are densitatea 0,789. Aceasta se datoreşte unei asociaţii moleculare mai puternice.

Glicolii sînt miscibili cu apa şi alcoolul şi practic insolubili în eter şi în alţi dizolvanţi organici.

Proprietăţi chimice. Glicolii prezintă aceleaşi proprietăţi ca şi alcoolii monohidroxilici. Reacţiile pot avea loc la o singură grupă hidroxil sau la amîndouă.

1. *Metalele alcaline* pot înlocui atomul de hidrogen din una sau din ambele grupe hidroxil, obţinîndu-se derivaţi mono- sau dimetalici. De exemplu, în cazul glicolului: CH_2OH-CH_2ONa şi $CH_2ONa-CH_2ONa$

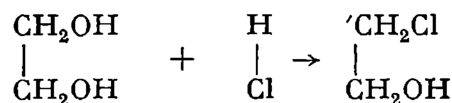
2. *Oxidarea glicolilor* decurge diferit, după natura glicolului. Hidroxilul din grupele de alcooli primari se oxidează cel mai uşor trecînd progresiv în grupa carbonil şi apoi în grupa carboxil. De exemplu, glicolul, prin oxidare moderată (cu apă oxigenată), trece în aldehidă glicolică, $CH_2OH-CHO$. Cînd oxidarea este mai energică (cu acid azotic), se obţine o serie de produse de oxidare superioară :



Hidroxilul din grupele de alcooli secundari sau terţiari este oxidat mai greu.

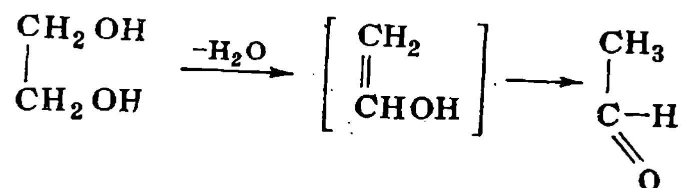
Cum grupele $-OH$ din glicoli reacţionează diferit, produsul de reacţie nu este unitar, ci un amestec de diferite produse de oxidare.

3. *Hidracizii* reacţionează la cald cu glicolii esterificînd grupa $-OH$ şi rezultă *monohalohidrine*. De exemplu, tratînd glicolul cu acid clorhidric gazos, rezultă, la 130°C, *monoclorhidrina* glicolului, numită şi *etilenclorhidrină* :



Etilenclorhidrina, adică *2-clor-1-etanolul* este un produs important pentru unele sinteze organice, de exemplu pentru sinteza indigoului, sinteza iperitei etc. Este un lichid care fierbe la 128°C şi este miscibil cu apa. Importantă este reacţia etilenclorhidrinei cu hidroxid de sodiu sau de potasiu, deoarece duce la obţinerea etilenoxidului (*Würtz*, 1859), prin a cărui hidroliză se obţine apoi glicol.

4. *Deshidratarea glicolilor* (cu acid sulfuric, clorură de zinc sau pe cale catalitică) duce la formare de aldehide sau cetone :



Intermediar se formează alcooli nesaturaţi (enoli) care se tautomerizează. Ca agenţi de deshidratare se folosesc acidul sulfuric sau diferiţi catalizatori.

Întrebuinţările glicolilor sînt numeroase şi variate. Datorită uşurinţei de obţinere a etilenei şi propenei din gazele de cracare şi de cocserie, glicolii şi derivaţii lor au aplicaţii industriale. Astfel, glicolul şi propilengli-

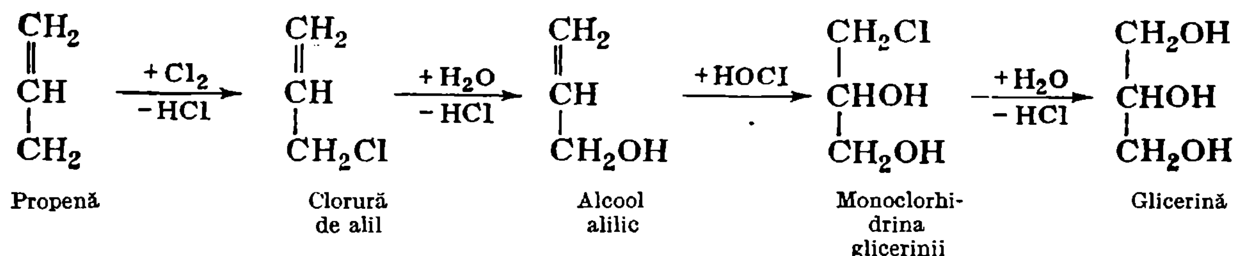
colul înlocuiesc glicerina la fabricarea explozivilor, în imprimeria textilă, în cosmetică, în diferite sinteze organice, ca lubrifianți, ca anticongelanți în radiatoarele motoarelor etc.

ALCOOLI TRIHIDROXILICI (GLICERINE)

Dacă trei atomi de hidrogen legați de trei atomi de carbon dintr-o hidrocarbură saturată sînt înlocuiți cu trei grupe hidroxil rezultă alcooli trihidroxilici, numiți *glicerine*. Dintre aceștia, cel mai mportant este propantriolul, adică glicerina, $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$, componentul principal al grăsimilor (care sînt esteri ai glicerinei cu acizi grași).

Metode de preparare. *Glicerina* se poate obține prin *sinteză* sau prin *saponificarea* materiilor grase; în cantități mici se produce în timpul *fermentației alcoolice.*

O *sinteză industrială* a glicerinei se bazează pe adiția acidului hipocloros la alcoolul alilic, obținut din propenă (extrasă din gazele de cracare petroliere), urmată de hidroliza clorhidrinei rezultate:



Există și alte sinteze ale glicerinei din propenă, aplicate industrial.

Cele mai mari cantități de glicerină se obțin însă prin *saponificarea materiilor grase.*

Prin saponificare, grăsimile sînt scindate în acizi grași și glicerină (v. „*Saponificarea grăsimilor*"). Cînd saponificarea se face cu vapori de apă supraîncălziți, glicerina rezultată se găsește dizolvată în apă, formînd așa-numitele *ape glicerinoase*, din care se extrage. Glicerina obținută fiind în stare brută, trebuie rafinată.

Cînd glicerina trebuie să fie foarte pură (cum este aceea folosită pentru fabricarea dinamitei), ea se mai supune unei distilări în vid.

O altă metodă de fabricare a glicerinei este *fermentația alcoolică.*

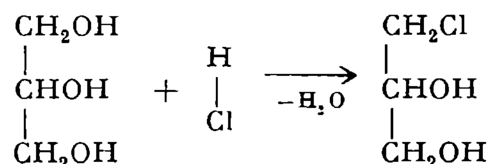
Proprietăți. Glicerina este un lichid siropos, incolor, cu gust dulceag de unde îi vine și numele) și foarte higroscopică. În stare anhidră se solidifică; cristalele de glicerină au punctul de topire 17,9°C. Fierbe la 290°C, la presiune obișnuită, dar se descompune; de aceea, fierberea se execută la presiune redusă (la 12 mm Hg, glicerina fierbe la 170°C). Glicerina este foarte solubilă în apă și alcool, dar insolubilă în eter.

Proprietățile chimice ale glicerinei sînt determinate de existența celor trei grupe —OH din moleculă. Astfel, cu acizii formează esteri, și anume, după numărul grupelor —OH esterificate, se formează mono-, di- și triesteri.

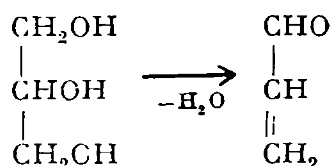
Cu *metalele*, mai exact cu oxizii metalici, formează combinații similare alcoxizilor.

Oxidarea se poate extinde progresiv asupra celor trei grupe funcționale. În condiții blînde, glicerina poate fi oxidată în dihidroxiacetonă, $CH_2OH-CO-CH_2OH$, totdeauna amestecată cu glicerinaldehidă, $CH_2OH-CHOH-CHO$. În condiții mai energice, se obțin acidul gliceric, $CH_2OH-CHOH-COOH$, și acidul tartronic, $COOH-CHOH-COOH$, iar în condiții foarte energice, molecula se rupe și rezultă simultan acid oxalic, $COOH-COOH$, acid glicolic, $CH_2OH-COOH$, acid glioxilic, $CHO-COOH$, și acid carbonic, H_2CO_3.

Prin tratarea glicerinei *cu acid clorhidric* rezultă α-monoclorhidrina glicerinei :



Prin *deshidratare*, de exemplu prin distilare în prezență de acid sulfuric, pentoxid de fosfor sau sulfat acid de potasiu, se obține acroleină, $CHO-CH=CH_2$:



Întrebuințări. Glicerina are numeroase întrebuințări. Cantități mari se folosesc la obținerea nitroglicerinei (dinamitei) și a unor materiale plastice (rășini alchidice), în medicină și în cosmetică. Apoi, glicerina este componentul multor chituri, a unor mase izolante ; ea se mai folosește ca adaos la apele de răcire a radiatoarelor în timpul iernii (drept anticongelant), ca adaos la unsori de calitate, în industria cauciucului, la fabricarea unor cerneluri colorate, a apreturilor textile, la înmuierea țesăturilor și a pieilor, cum și ca lichid de frîne cu recul (tunuri) și de prese hidraulice.

ALCOOLI POLIHIDROXILICI SUPERIORI

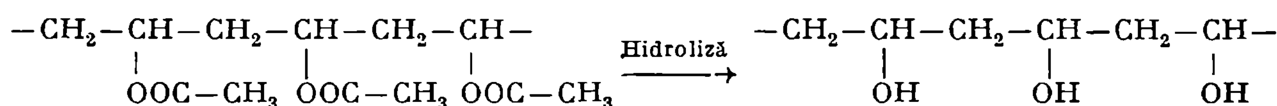
Se cunosc alcooli polihidroxilici cu 4, 5, 6, . . . , grupe funcționale, din care foarte mulți sînt produse naturale. Sînt substanțe solide, cu gust dulceag și cu proprietăți asemănătoare glicolilor și glicerinei.

Tetritolul, $CH_2OH-CHOH-CHOH-CH_2OH$, se găsește sub forma mai multor izomeri. Unul din aceștia, *eritrina*, se găsește în alge și licheni (sub forma unui ester).

Dintre **pentitoli**, $C_5H_{12}O_5$, cei mai cunoscuți izomeri sînt *arabitolul* și *xilitolul*.

Dintre **hexitoli**, $C_6H_{14}O_6$, cei mai cunoscuți izomeri sînt *sorbitolul*, *dulcitolul* și *manitolul*, care au importanță în chimia hidraților de carbon (v. „*Hidrați de carbon*").

Alcoolul polivinilic este un alcool polihidroxilic macromolecular, provenit prin hidroliza (cu hidroxid de sodiu) acetatului de polivinil:

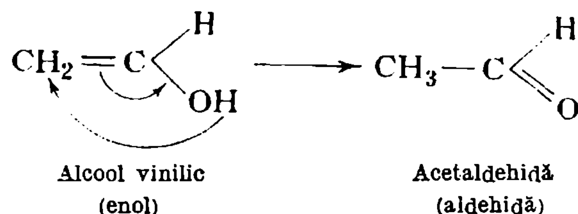


Este solubil în apă formînd soluții vîscoase. Se întrebuințează pentru confecționarea de filme și fibre.

2. ENOLI

Enolii sînt combinații care conțin grupa hidroxil legată de un atom de carbon al unei duble legături. Cel mai simplu enol este *alcoolul vinilic*, $CH_2=CHOH$.

Enolii sînt substanțe nestabile; ei nu pot exista în stare liberă, ci se transformă imediat în aldehide sau cetone. Această transformare se produce prin următoarea transpoziție: atomul de hidrogen din grupa $-OH$ trece la celălalt atom de carbon al dublei legături; aceasta se deplasează:

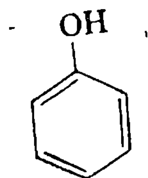


Se observă că alcoolul vinilic și acetaldehida se deosebesc între ele prin așezarea diferită a unui atom de hidrogen și a unei duble legături, adică sînt substanțe *tautomere* (v. „*Izomeria*").

Există însă substanțe cu structură enolică în care atomul de hidrogen este înlocuit cu un alchil sau un rest de acid organic (un acil), care sînt stabile (de exemplu acetatul de vinil, $CH_2=CHOOC-CH_3$).

3. FENOLI

Prin fenoli se înţeleg combinaţiile care conţin una sau mai multe grupe hidroxil legate direct la nucleul benzenic :



Fenolii se pot asemăna în oarecare privinţă cu alcoolii terţiari, prin faptul că şi ei conţin grupa hidroxil legată de un atom de carbon de care nu mai este legat un atom de hidrogen.

După numărul grupelor hidroxil din moleculă se deosebesc :

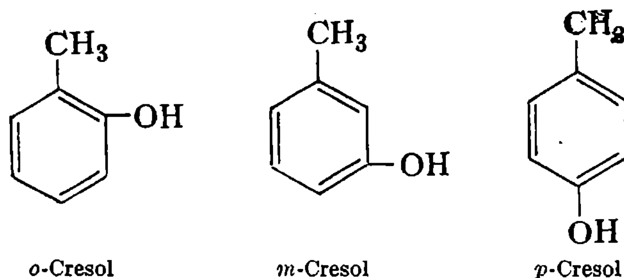
— fenoli cu o singură grupă hidroxil în moleculă, adică *fenoli monohidroxilici*(*monovalenţi*) sau *monofenoli*. (Fenolii monohidroxilici fiind produse de monosubstituţie a nucleului benzenic, nu au izomeri.)

— fenoli care conţin mai multe grupe hidroxil în moleculă, adică *fenoli polihidroxilici* (*polivalenţi*) sau *polifenoli*. (Conţinînd mai multe grupe hidroxil legate în diferite poziţii în nucleul aromatic, fenolii polihidroxilici există sub forma mai multor izomeri.)

Denumirea fenolilor se formează considerîndu-i drept produse de substituţie ale hidrocarburilor aromatice. Astfel, fenolul propriu-zis este un *hidroxibenzen*.

FENOLI MONOHIDROXILICI

Structură. Hidroxibenzenul, C_6H_5OH, numit în mod obişnuit *fenol*, este cel mai simplu fenol monohidroxilic. Omologul lui este hidroxitoluenul, $(CH_3)C_6H_4OH$, *cresolul*, la care se deosebesc trei izomeri, după poziţia relativă a substituenţilor la nucleul aromatic, şi anume : *o*-cresol, *m*-cresol şi *p*-cresol :



o-Cresol *m*-Cresol *p*-Cresol

Fenolul derivat de la xilen (dimetilbenzen), adică dimetilfenolul, $(CH_3)_2C_6H_3OH$, este *xilenolul*. Din cauza celor trei substituenţi în nucleul benzenic există trei izomeri.

Importanți sînt și fenolii derivați de la naftalină, adică hidroxinaftalinele, $C_{10}H_7OH$, sau *naftolii*. După poziția grupei hidroxil se deosebesc *α-naftolul* și *β-naftolul*.

Metode de preparare. Fenolii se obțin fie prin sinteză, fie prin extracție din gudroanele de cărbuni. Dintre metodele de sinteză, mai importante sînt următoarele :

1. *Topirea alcalină a sărurilor unor acizi sulfonici aromatici*, de exemplu a benzensulfonatului de potasiu, $C_6H_5-SO_3K$ (sau Na) cu hidroxid de potasiu (sau sodiu). Se obține o combinație metalică a fenolului (asemănătoare alcoxizilor), anume *fenoxidul de potasiu*, C_6H_5OK :

$$C_6H_5-SO_3K + 2KOH \rightarrow C_6H_5OK + K_2SO_3 + H_2O$$

Fenoxidul de potasiu tratat cu un acid, se transformă în fenol. Industrial, topirea alcalină se face la temperatura de circa 300°C, cu hidroxid de sodiu, care este mai ieftin decît hidroxidul de potasiu. Uneori, în loc de topitură, se lucrează cu o soluție de hidroxid de sodiu 60%, sub presiune, în autoclavă, la 270°C. După răcire, produsul se tratează cu acid sulfuric diluat.

Purificarea fenolului se face prin distilare sau cristalizare. Metoda se aplică și la prepararea naftolilor.

2. *Oxidarea cu oxigen a izopropilbenzenului* este o cale de obținere a fenolului pe scară industrială, utilizată în ultimii ani ; ea permite obținerea fenolului pe bază petrochimică. Izopropilbenzenul (cumenul), care rezultă din benzen și propenă, în prezență de acid sulfuric (la temperatură obișnuită) sau de acid fosforic (la temperatură mai ridicată), prin oxidare cu oxigen, la 120°C trece într-un hidroperoxid, care, la rîndul lui, sub acțiunea catalitică a acidului sulfuric diluat formează fenol și acetonă :

$$C_6H_6 + CH_2{=}CH{-}CH_3 \longrightarrow C_6H_5{-}CH(CH_3)_2 \xrightarrow[120°C,\,4\,ata]{+O_2} C_6H_5{-}C(CH_3)_2{-}OOH \xrightarrow{(H_2SO_4)}$$

Benzen Propenă Cumen Hidroperoxid de cumen

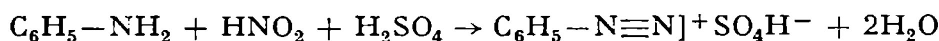
$$\longrightarrow C_6H_5{-}OH + CH_3{-}CO{-}CH_3$$

Fenol Acetonă

două produse deosebit de valoroase pentru industria chimică. În urma unor reacții secundare mai rezultă : acetofenonă, α-metilstiren, metanol etc.

3. *Tratarea la temperatura de 0°C a aminelor primare aromatice cu acid azotos* în prezență de acid mineral tare (*diazotare*) este o altă metodă industrială de preparare a fenolilor. Se formează întîi, ca produs intermediar, o sare de diazoniu. De exemplu, din anilină, $C_6H_5-NH_2$, în soluție

de acid sulfuric (sau acid clorhidric), rezultă sulfatul (sau clorura) de diazoniu, $C_6H_5-N{\equiv}N]^+SO_4H^-$, care prin hidroliză trece în fenol:



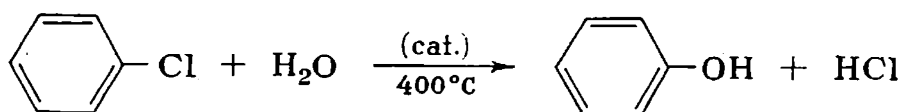
$$C_6H_5-NH_2 + HNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5-N{\equiv}N]^+SO_4H^- + 2H_2O$$

Anilină   Sulfat de diazoniu



$$C_6H_5-N \equiv N]^+ SO_4H^- + HOH \rightarrow C_6H_5-OH + N_2 + H_2SO_4$$

4. *Hidroliza halogeno-benzenilor* este o metodă introdusă şi industrial, în unele ţări, pentru obţinerea fenolilor. Ea se poate efectua pe mai multe căi, de exemplu cu vapori de apă la 400°C, folosind catalizatori de fosfat sau silicat (*metoda Raschig*):



Acidul clorhidric rezultat concomitent, foarte pur, poate fi folosit, împreună cu oxigenul din aer, pentru transformarea benzenului în clorbenzen.

5. *Gudroanele de la distilarea cărbunilor* reprezintă o valoroasă materie primă pentru obţinerea fenolului şi a unora dintre omologii săi. Fracţiunea de la distilare care conţine aceşti fenoli se tratează cu alcalii. Acestea reacţionează cu fenolii trecîndu-i în fenoxizi solubili, pe cînd hidrocarburile rămîn nedizolvate. După separare, fenoxizii se tratează cu acid sulfuric; amestecul de fenoli, cresoli şi xilenoli se separă apoi prin distilare fracţionată.

6. *Apele reziduale fenolice* pot fi şi ele o sursă pentru obţinerea fenolilor. Obţinerea fenolilor din ape reziduale reprezintă însă nu numai o problemă de valorificare, ci şi o problemă de purificare a unei categorii de ape reziduale. În acest scop s-au dezvoltat de aceea numeroase procedee.

Tabela 14

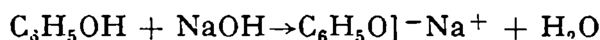
Constantele fizice ale unor fenoli

Fenolii	Formula	p.t. °C	p.f. °C	d_4^{20}
Fenol	C_6H_5-OH	+ 4[illegible]	183	1,072
o-Cresol	$CH_3-C_6H_4-OH$	+ 3[illegible]	191	1,051
m-Cresol	$CH_3-C_6H_4-OH$	+ 4	203	1,042
p-Cresol	$CH_3-C_6H_4-OH$	+ 3[illegible]	200	1,039
α-Naftol	$C_{10}H_7-OH$	+ 94	280	1,224
β-Naftol	$C_{10}H_7-OH$	+12[illegible]	286	1,217

Proprietăţi fizice. Fenolii sînt, în general, substanţe solide la temperatură obişnuită (tabela 14), cu miros pătrunzător şi neplăcut. Naftolii nu au miros. Fenolii sînt puţin solubili în apă, dar solubili în dizolvanţi organici.

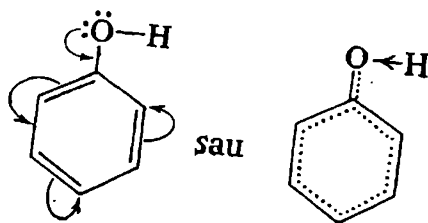
Proprietăţi chimice. Proprietăţile chimice ale fenolilor sînt determinate de existenţa în moleculă a grupei hidroxil şi a nucleului aromatic.

1. *Aciditatea fenolilor* este o caracteristică a acestor compuşi. Spre deosebire de alcooli, care sînt practic neutri, fenolii au caracter slab acid; în soluţie apoasă sînt foarte puţin disociaţi. Astfel, ca şi alcoolii, fenolii dau combinaţii metalice, *fenoxizi*; însă, în timp ce alcoolii se combină numai cu metalele alcaline în absenţa apei, fenolii reacţionează şi cu hidroxizii alcalini:



$$C_3H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5O]^-Na^+ + H_2O$$

Intensificarea caracterului acid al fenolilor faţă de alcooli se datoreşte influenţei nucleului aromatic, respectiv se explică prin conjugarea care se produce între electronii π ai nucleului aromatic şi electronii neparticipanţi ai atomului de oxigen din grupa —OH (v. şi „*Tăria acizilor şi bazelor*").



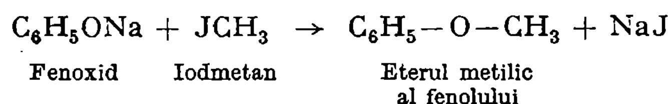
Prin aceasta, legătura O—C capătă un caracter parţial de dublă legătură. Atomul de oxigen legîndu-se mai puternic de nucleul aromatic, legătura O—H slăbeşte şi hidrogenul va fi cedat mai uşor sub formă de ion (ca în cazul acizilor). Tot din această cauză, grupa —OH poate fi înlocuită mai greu cu alte grupe funcţionale, de exemplu cu halogeni, decît în cazul alcoolilor.

Fenoxizii sînt solubili în apă; în soluţie au caracter alcalin (hidrolizează), datorită provenienţei lor dintr-un acid slab şi o bază tare.

Fenoxizii pot să fie descompuşi chiar de către acizi slabi, cum este acidul carbonic. Astfel, dacă într-o emulsie de fenol în apă se toarnă cîteva picături de soluţie de hidroxid de sodiu, lichidul se limpezeşte întrucît rezultă fenoxidul de sodiu, uşor solubil în apă. Dacă însă peste soluţia limpede se adaugă cîteva picături de acid clorhidric şi se agită, se obţine din nou o emulsie, datorită formării fenolului, care se separă, tulburînd soluţia.

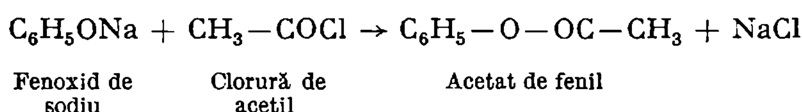
2. *Eterificarea* grupei hidroxil a fenolilor nu se poate produce direct prin încălzire cu alcooli în prezenţă de acizi minerali, ca în cazul alcoolilor (tocmai din cauza legăturii mai puternice între atomul de oxigen din grupa

hidroxil şi nucleul aromatic). Eterii fenolilor se obţin prin metode indirecte, de exemplu prin încălzirea fenoxizilor alcalini cu halogeno-alcani:

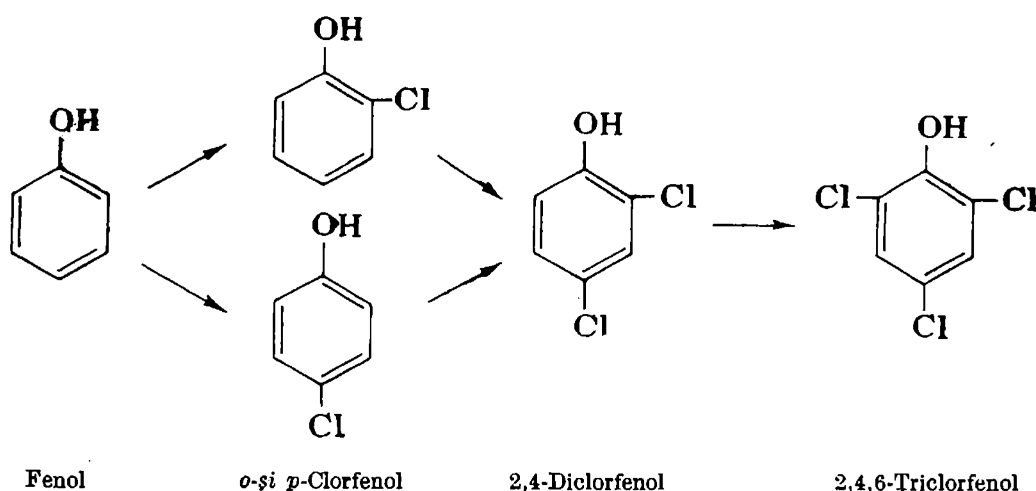


Excepţie fac naftolii.

3. *Esterificarea* fenolilor se face de asemenea prin metode indirecte, de exemplu prin încălzirea fenolilor cu cloruri acide în mediu bazic:



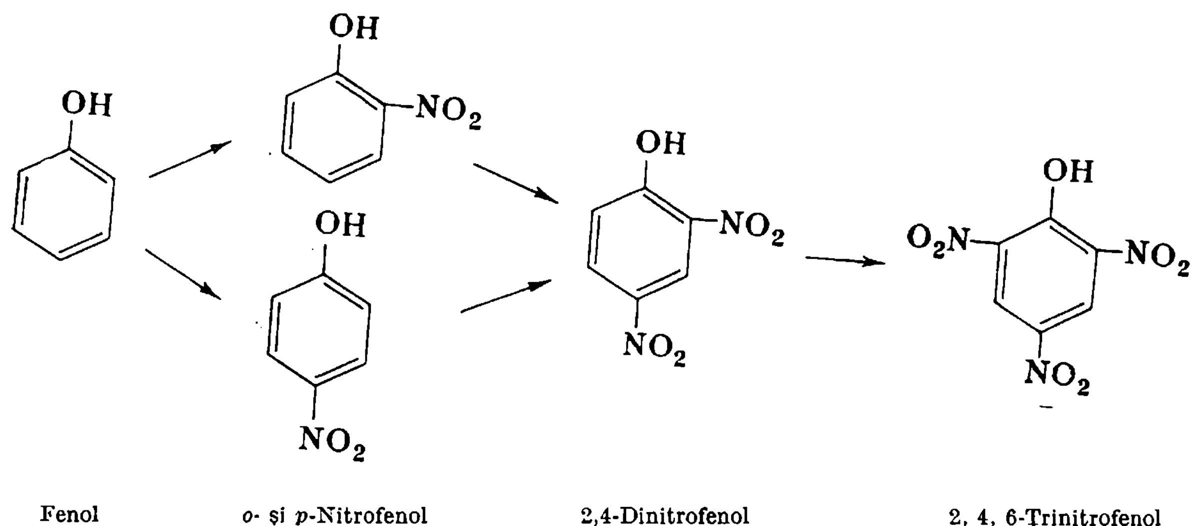
4. *Reacţiile de substituţie* la nucleu sînt înlesnite de existenţa în nucleul aromatic a grupei —OH (care este un substituent de ordinul 1); deci, ele se produc cu mai multă uşurinţă la fenoli decît în cazul hidrocarburilor aromatice. Astfel, pe cînd clorurarea benzenului se produce numai în condiţii speciale, — în prezenţa catalizatorilor sau sub influenţa luminii —, *clorurarea* (respectiv *bromurarea*) fenolilor se produce la rece. După intensitatea condiţiilor de reacţie se obţine un amestec de *o*- şi *p*-clorfenol, apoi 2,4-diclorfenol şi, la urmă, 2,4,6-triclorfenol:



Introducerea halogenilor în nucleu măreşte caracterul acid al fenolului.

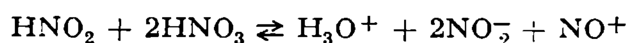
Uşurinţa cu care decurg reacţiile de substituţie în cazul fenolilor se observă şi la *nitrarea* lor. Pe cînd nitrarea hidrocarburilor benzenice se face cu acid azotic concentrat, sau, mai bine, cu amestec sulfo-nitric, nitrarea fenolului se poate face cu acid azotic diluat. Ca şi în cazul halogenărilor, în

cazul nitrării fenolului, după condițiile de nitrare, rezultă un amestec de *o*- și *p*-nitrofenoli, apoi 2,4-dinitrofenol și, la urmă, 2,4,6-trinitrofenol:

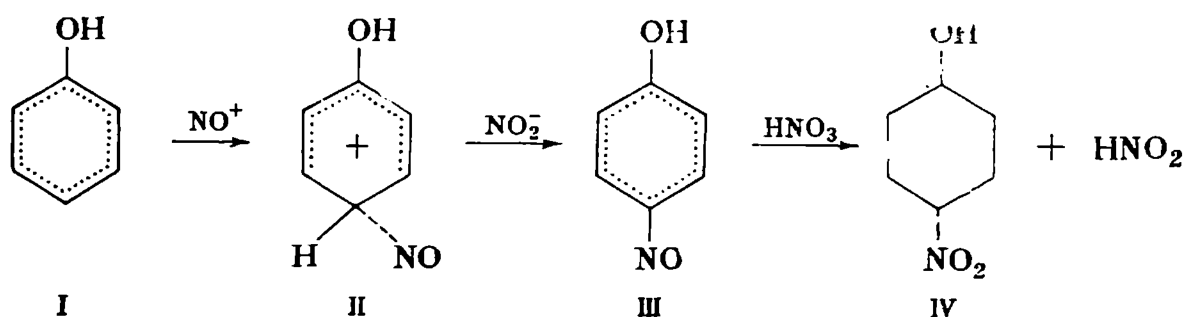


Fenol · *o*- și *p*-Nitrofenol · 2,4-Dinitrofenol · 2, 4, 6-Trinitrofenol

S-a dovedit că, în cazul compușilor aromatici foarte reactivi, cum sînt fenolii, nitrarea se efectuează prin intermediul ionului *nitrozoniu*, NO^+, provenit de la acidul azotos prezent în mediul de reacție:



$$HNO_2 + 2HNO_3 \rightleftarrows H_3O^+ + 2NO_3^- + NO^+$$



Nitrozofenolul (III) obținut intermediar este oxidat repede de acid azotic la nitrofenol (IV), cu formare de acid azotos (care intră în reacție). Etapa determinantă de viteza reacției este formarea intermediarului (II).

Introducerea grupelor $—NO_2$ în nucleul aromatic al fenolilor mărește considerabil aciditatea grupei —OH. Trinitrofenolul se comportă ca un acid propriu-zis; de aceea el se numește *acid picric*.

Sulfonarea fenolilor se produce de asemenea cu mai mare ușurință decît sulfonarea hidrocarburilor corespunzătoare. Cel mai simplu derivat monosulfonat este acidul fenolsulfonic, $C_6H_4(OH)SO_3H$.

Prepararea la rece duce la formarea izomerului *orto*, pe cînd la cald rezultă izomerul *para*. Cînd condițiile de sulfonare sînt mai energice se formează acizii fenoldi- și trisulfonici (la care grupele funcționale sulfonice se găsesc între ele în poziția *meta*).

Reactivitatea mai mare a fenolului față de benzen în reacțiile de substituție se datorește deplasării electronilor produsă prin conjugarea între electronii neparticipanți ai atomului de oxigen din grupa —OH și electronii π ai nucleului aromatic (efect de conjugare static). Ca urmare se mărește densitatea de electroni în nucleu și deci substituția electrofilă este avantajată, și anume în pozițiile *orto* și *para*.

5. *Hidrogenarea* fenolilor după metoda *Sabatier* și *Senderens* (fie sub presiune, fie catalitic) duce la formare de ciclohexanol, ciclohexandioli etc.

6. La *oxidare*, fenolii se comportă deosebit decît alcoolii. De obicei, nucleul benzenic este mai puțin rezistent la oxidare.

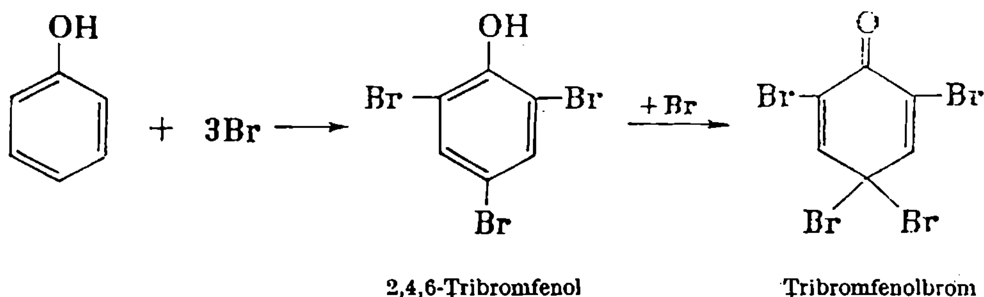
7. Fenolii dau *reacții caracteristice de culoare*. Astfel, cu clorura ferică, fenolul dă o colorație violetă, cresolii o colorație albastră, alți fenoli dau colorații verzi, roșii, negre etc.

FENOLI MONOHIDROXILICI MAI IMPORTANȚI

Fenolul, C_6H_5—OH, numit și *acid fenic* sau *acid carbolic*, se obține din uleiurile ușoare ale gudroanelor de huilă. Cum însă materia primă nu este suficientă pentru acoperirea consumului de fenol, acesta se fabrică după metode cunoscute.

La noi în țară, fenolul se fabrică prin metoda topirii alcaline, la combinatul chimic Făgăraș sau după procedeul modern de oxidare cu oxigen a izopropilbenzenului, la combinatul chimic Borzești.

Fenolul este o substanță cristalină, aciculară, cu punct de topire 43°C și cu punct de fierbere 183°C. Este incolor; ținut la aer capătă o colorație roșie din cauza oxidării. Are miros pătrunzător, caracteristic. Este puțin solubil în apă; la 20°C se dizolvă o parte fenol în 15 părți apă. Peste 68°C, fenolul este miscibil cu apa. Fenolul este foarte caustic și produce arsuri pe piele; este toxic. În soluție alcalină, adică sub formă de fenoxid, este precipitat de apa de brom, formînd 2,4,6-tribromfenol, respectiv tribromfenolbrom, o combinație care poate fi considerată derivat al *p*-chinonei:



Acest compus este greu solubil în apă. Reacţia decurgînd cantitativ poate fi aplicată la dozarea fenolului în operaţii analitice.

Fenolul este o importantă materie primă în industria chimică organică. Se întrebuinţează la fabricarea produselor intermediare necesare preparării unor medicamente (de exemplu a acidului salicilic) şi coloranţi, cum şi în parfumerie. În cantităţi mari este folosit la fabricarea acidului picric, care este şi exploziv. Împreună cu formaldehida se utilizează la fabricarea bachelitei, un cunoscut material plastic.

Tot în industria materialelor plastice, fenolul este materia primă pentru fabricarea materialelor plastice poliamidice; pe această bază de materie primă se fabrică fibra *relon* din caprolactamă (v. „*Răşini poliamidice*").

Din fenol se prepară şi diclorfenol, din care se fabrică erbicidul 2,4—D, un foarte cunoscut antidăunător (v. „*Antidăunătorii*").

În soluţie diluată (5%) fenolul este folosit ca dezinfectant.

Cresolii, adică *metil-fenolii*, $CH_3—C_6H_4—OH$, se obţin din uleiurile medii şi grele ale gudroanelor de cărbuni. Ei au un miros neplăcut. Sînt substanţe solide cu puncte de topire joase. Au proprietăţi antiseptice, mai slabe decît fenolul obişnuit; totuşi sînt folosiţi pentru dezinfectare, singuri sau în amestec cu var. Cantităţi mari de cresoli se întrebuinţează pentru fabricarea unor materiale plastice de tipul bachelitelor. Prin nitrare, se obţin trinitro-cresolii, substanţe explozive. *Creolina*, un dezinfectant foarte cunoscut, este un amestec de cresoli cu hidroxid de sodiu.

Naftolii, $C_{10}H_7$-OH, se găsesc sub forma celor doi izomeri (α şi β) în gudroanele de huilă. Ei se pot prepara şi sintetic, fie din acizii sulfonici corespunzători, fie din aminele respective.

Naftolii sînt foarte puţin solubili în apă, dar solubili în alcool şi eter. Au proprietăţi antiseptice. Ca orice fenol formează eteri şi esteri, dar cu uşurinţă mai mare decît fenolii. Grupa funcţională —OH fiind mai slab legată în naftoli decît în fenoli, poate fi înlocuită cu grupa $—NH_2$, prin încălzire cu amoniac; în modul acesta se obţin naftil-aminele, $C_{10}H_7—NH_2$.

Naftolii au importanţă în industria coloranţilor, unde sînt folosiţi ca materie primă.

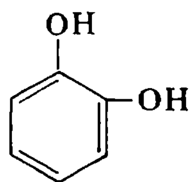
FENOLI POLIHIDROXILICI

Dintre fenolii polihidroxilici, mai importanţi sînt fenolii dihidroxilici şi trihidroxilici. Ei se obţin, în general, prin metodele aplicate la fenolii monohidroxilici, de exemplu prin topirea alcalină a acizilor sulfonici sau prin diazotarea poliaminelor.

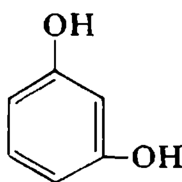
Fenolii polihidroxilici sînt mai sensibili la oxidare decît fenolul. Mulţi dintre ei, în soluţii alcaline, sînt reducători puternici; ei pot absorbi oxigenul din aer, transformîndu-se în compuşi de culori închise.

FENOLI DIHIDROXILICI

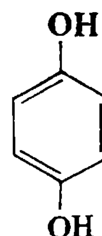
Dintre fenolii dihidroxilici, $C_6H_4(OH)_2$, se deosebesc trei izomeri de poziţie, şi anume- *o*-difenolul sau *pirocatechina*, *m*-difenolul sau *rezorcina* şi *p*-difenolul sau *hidrochinona* :



Pirocatechină

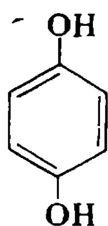


Rezorcină

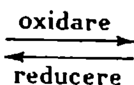


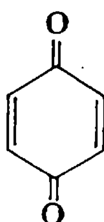
Hidrochinonă

Fenolii dihidroxilici sînt substanţe solide, mai solubile în apă decît fenolii monohidroxilici şi au un caracter acid mai puternic, care creşte de la izomerul *orto*, la izomerul *para*, la izomerul *meta*. Proprietăţile lor reducătoare variază de asemenea cu poziţia relativă a grupelor funcţionale; dintre cei trei izomeri, rezorcina este cea mai puţin reducătoare. Punerea în evidenţă a puterii de reducere se poate face fie cu soluţia Fehling (cînd se separă oxidul cupros), fie cu soluţia amoniacală de azotat de argint (care este redus la argint). Fiind oxidabili, fenolii dihidroxilici se alterează uşor la aer şi lumină. Aceasta se explică prin proprietatea fenolilor dihidroxilici, care conţin grupele —OH în poziţiile *orto* şi *para*, de a trece prin oxidare în chinone, substanţe mai sărace în hidrogen. Astfel, hidrochinona trece în *p*-benzochinonă (chinona propriu-zisă), iar pirocatechina trece în *o*-benzochinonă :

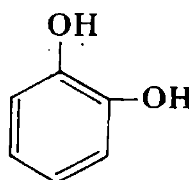


Hidrochinonă

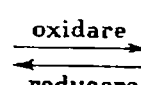


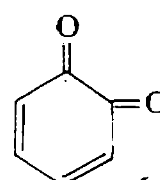


p-Benzochinonă



Pirocatechină





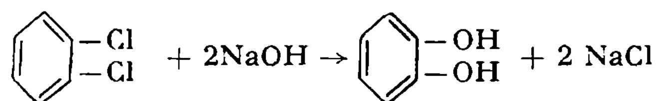
o-Benzochinonă

Din structura lor reiese clar că *m*-difenolii nu pot trece în chinone.

Chinonele, spre deosebire de difenoli, au caracter nesaturat şi ca atare sînt foarte reactive. Astfel, se pot reduce cu uşurinţă din nou la fenoli dihidroxilici.

Fenolii dihidroxilici dau coloraţii caracteristice cu clorura ferică : pirocatechina dă o coloraţie verde, rezorcina o coloraţie violetă, iar hidrochinona o coloraţie galbenă.

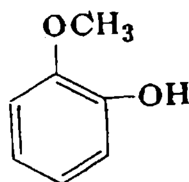
Pirocatechina a fost obţinută pentru prima dată prin distilarea uscată a unei specii de taninuri, *catechu*. Sintetic, se obţine din *o*-diclorfenol, prin încălzire la 190°C, sub presiune, cu o soluţie diluată de hidroxid de sodiu cu adaos de sulfat de cupru :



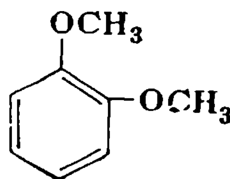
sau prin topirea alcalină a acidului fenol-*o*-sulfonic.

Pirocatechina este o substanţă cristalină, cu punct de topire 104°C. Este uşor solubilă în apă, insolubilă în benzen şi are un gust dulceag. Este folosită în fotografie drept revelator.

De remarcat sînt eterii metilici ai pirocatechinei. Eterul monometilic, 2-metoxifenol, numit *guajacol*, este un component al gudroanelor lemnului de fag ; sintetic, se obţine prin metilarea pirocatechinei. Are un miros caracteristic. Guajacolul se foloseşte în medicină contra bolilor căilor respiratorii ; în tehnică este întrebuinţat pentru prepararea vanilinei.



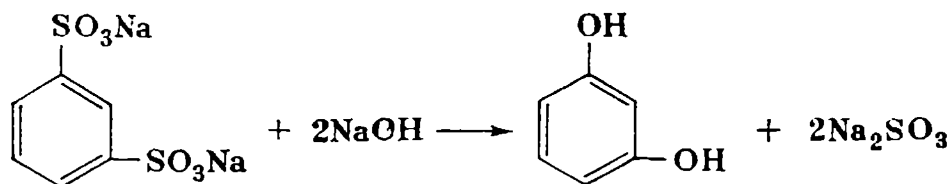
Guajacol



Veratrol

Eterul dimetilic, 1, 2-dimetoxi-benzen, numit *veratrol*, se poate obţine de asemenea prin metilarea fie a guajacolului, fie a pirocatechinei. Are un miros plăcut.

Rezorcina se prepară prin topirea alcalină a sării de sodiu a acidului *m*-benzendisulfonic :



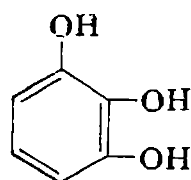
Ea cristalizează în tablete incolore şi este solubilă în alcool, apă şi eter. Nu are putere reducătoare. Rezorcina este un produs important pentru prepararea multor coloranţi de sinteză, mai ales din categoria coloranţilor azoici şi a ftaleinelor.

Pentru proprietăţile ei antiseptice, rezorcina se întrebuinţează în dermatologie.

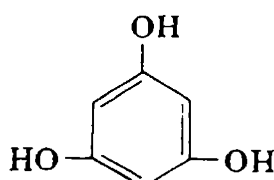
Hidrochinona se obține industrial prin reducerea chinonei cu acid sulfuros. Este o substanță cristalină, foarte solubilă în apă și alcool. Prin oxidare trece în chinonă. Principala ei întrebuințare este ca revelator fotografic.

FENOLI TRIHIDROXILICI

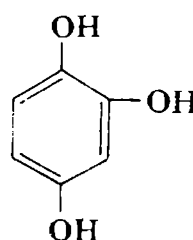
Dintre trifenoli se cunosc cei trei izomeri prevăzuți de teoria structurii : 1,2,3-trihidroxibenzen, numit *pirogalol*, 1,3,5-trihidroxibenzen, numit *floroglucină*, și 1,2,4-trihidroxibenzen, numit *hidroxihidrochinonă* :



Pirogalol

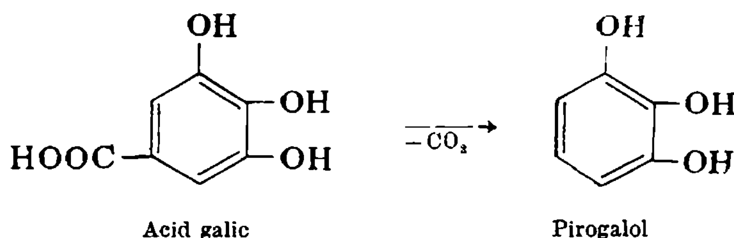


Floroglucină



Hidroxihidrochinonă

Pirogalolul se obține prin distilarea uscată a acidului galic, cînd se produce o decarboxilare (se pierde o moleculă de CO_2) :

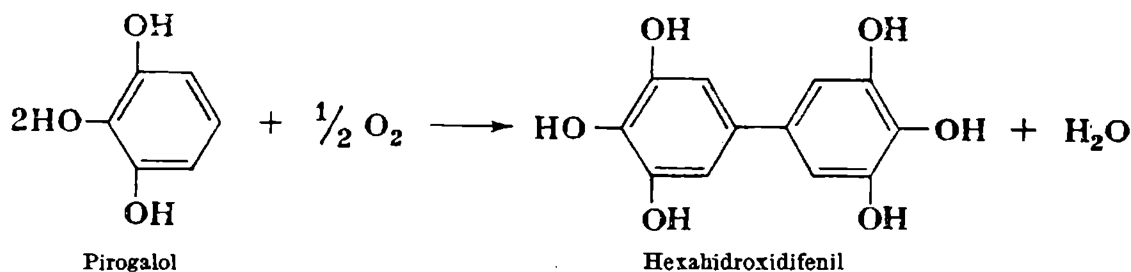


Acid galic   Pirogalol

Se prezintă sub formă de cristale strălucitoare, solubile în apă, care se topesc la 132°C. Se oxidează cu multă ușurință ; este deci un bun reducător.

În soluție alcalină, pirogalolul absoarbe cantitativ oxigen, astfel încît este folosit în analiza gazelor pentru determinarea oxigenului.

Cu oxigenul, pirogalolul trece în hexahidroxidifenil, de culoare brună :



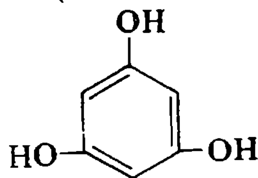
Pirogalol   Hexahidroxidifenil

Pirogalolul se mai întrebuinţează şi ca revelator în fotografie. De asemenea, se foloseşte în sinteza multor coloranţi.

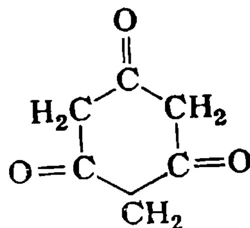
Floroglucina este componentul multor substanţe naturale (răşini, coloranţi naturali etc.) O metodă de preparare a ei constă în hidroliza 1,3, 5-triaminobenzenului.

Floroglucina cristalizează în prisme, cu două molecule de apă, pe care le pierde la încălzire. Este puţin solubilă în apă, alcool şi eter; în soluţie alcalină se oxidează intens, însă mai puţin decît pirogalolul. Cu clorura ferică dă o cloloraţie violetă.

Floroglucina se comportă diferit în reacţii. Uneori se comportă ca un trifenol (1,3,5-trihidroxibenzen) alteori însă, ca o tricetonă (1,3,5-ciclohexantriona):



Formă de trifenol



Formă de tricetonă

Această comportare este un caz de tautomerie. Cele două forme nu au fost încă izolate. Însă, deşi se cunosc derivaţi provenind atît de la forma cetonică cît şi de la forma fenolică, cercetările spectrelor de absorbţie în ultraviolet au dovedit că floroglucina ca atare este în cea mai mare parte formă fenolică.

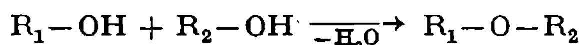
Floroglucina este folosită în chimia analitică pentru determinarea pentozelor şi pentru identificarea ligninei (cu care dă în soluţie o coloraţie roşie).

Hidroxihidrochinona se obţine din hidrochinonă prin topire alcalină. Este puternic reducătoare; nu are încă întrebuinţări practice.

DERIVAŢI FUNCŢIONALI AI COMBINAŢIILOR HIDROXILICE

De la combinaţiile hidroxilice (alcooli sau fenoli) derivă două clase mari de compuşi care se formează în acelaşi mod, şi anume, prin eliminarea unei molecule de apă între două molecule de combinaţie hidroxilică, sau dintre o moleculă de combinaţie hidroxilică şi o moleculă de combinaţie carboxilică (acid).

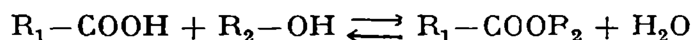
Prin eliminarea unei molecule de apă între două molecule de combinații hidroxilice :



$$R_1-OH + R_2-OH \xrightarrow[-H_2O]{} R_1-O-R_2$$

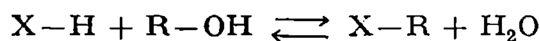
rezultă combinații de tipul R_1-O-R_2, numite *eteri*.

Prin eliminarea unei molecule de apă între o moleculă a unei combinații carboxilice (acid organic) și o moleculă a unei combinații hidroxilice :



$$R_1-COOH + R_2-OH \rightleftarrows R_1-COOP_2 + H_2O$$

rezultă combinații de tipul R_1-COOR_2, numite *esteri*. Esterii pot rezulta și în urma unei reacții între un alcool (sau fenol) și un acid anorganic. Astfel, dacă se notează cu X—H acidul anorganic și cu R—OH alcoolul (sau fenolul), reacția formării esterilor acizilor anorganici este :



$$X-H + R-OH \rightleftarrows X-R + H_2O$$

Substanțele provenind din reacția, însoțită de eliminarea unei molecule de apă, dintre grupa funcțională a unei substanțe organice și o moleculă de altă substanță se numesc ***derivați funcționali***. Deci, atît eterii, cît și esterii sînt derivați funcționali ai alcoolilor.

Toți derivații funcționali au proprietatea caracteristică de a regenera prin hidroliză substanțele cu funcțiunea simplă de la care au provenit. Astfel, prin hidroliza eterilor rezultă combinațiile hidroxilice inițiale, iar prin hidroliza esterilor se regenerează acidul și alcoolul (respectiv fenolul) din care au provenit.

ETERI

Structură și nomenclatură După cum s-a arătat, eterii sînt substanțe care conțin un atom de oxigen legat de doi radicali. Există *eteri simpli* (*simetrici*) și *eteri micști*, după cum cei doi radicali sînt identici ($R_1 = R_2$) sau diferiți ($R_1 \neq R_2$). De exemplu, eterul $C_2H_5-O-C_2H_5$ este un eter simplu, iar eterul $C_2H_5-O-C_3H_7$ este un eter mixt. Se observă că eterii pot fi considerați alcooli alchilați, adică rezultați prin înlocuirea atomului de hidrogen din grupa hidroxil cu un rest alchil :



$R-O-H$

Alcool



$R-O-R'$

Eter

Restul rămas de la îndepărtarea unui atom de hidrogen dintr-o moleculă de alcool sau fenol se numește *alcoxil*, respectiv *fenoxil*, prin analogie cu hidroxil. Astfel, de la etanol C_2H_5-OH, rezultă radicalul monovalent

C_2H_5O- ; el se numeşte *etoxil*, numele care prescurtează cuvintele : etan şi oxid. De altfel, în numele general, — alcoxil —, se recunosc cuvintele *alcan* şi *oxid*.

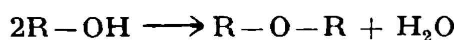
Pentru nomenclatură, eterii se consideră de aceea drept derivaţi ai hidrocarburilor în care unul sau mai mulţi atomi de hidrogen sînt înlocuiţi prin grupe alcoxil, respectiv fenoxil. Conform acestei nomenclaturi, eterul $C_2H_5-O-C_3H_7$, considerat rezultat prin înlocuirea unui atom de hidrogen din molecula de propan, C_3H_8, cu radicalul etoxil, C_2H_5O-, se numeşte *etoxipropan*. În mod analog, $CH_3-O-C_6H_5$ se numeşte *metoxibenzen*.

Oxigenul legat de doi atomi de carbon dintr-un lanț poate fi indicat prin prefixul *epoxi* în toate cazurile în care nu este mai avantajos să se denumească substanța ca un compus ciclic. De exemplu, etilenoxidul este *epoxi*etan, epiclorhidrina este 3-cloro-1, 2-*epoxi*propan, tetrametilenoxidul este 1,4-*epoxi*butan.

După o nomenclatură mai veche, aplicată la eteri simpli, eterii simetrici sînt desemnaţi prin cuvîntul *eter* adăugat la numele radicalului, sau prin numele radicalului precedat de prefixul *di* şi urmat de cuvîntul *eter*. Astfel, $C_2H_5-O-C_2H_5$ este *eterul etilic* sau *dietileterul*, sau $C_6H_5-O-C_6H_5$ este *eterul fenilic* sau *difenileterul*.

Metode de preparare. Deshidratarea alcoolilor (respectiv a fenolilor) se poate face prin mai multe metode.

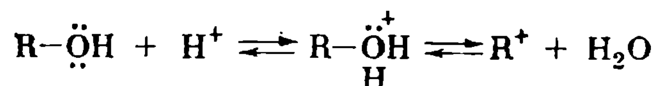
1. *Eterificarea directă a alcoolilor* este o metodă de obținere a eterilor simetrici :



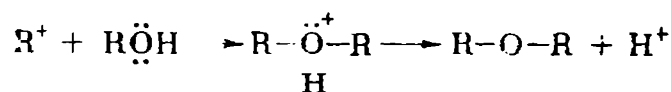
$$2R-OH \longrightarrow R-O-R + H_2O$$

de exemplu a eterului etilic. Ea se realizează folosind catalizatori acizi, de exemplu acid sulfuric concentrat sau acid fosforic, la circa 140°C, sau în cataliză eterogenă, trecînd vapori de alcool, la 200 —300°C, peste Al_2O_3, ThO_2, V_2O_5 etc. Ca produse secundare a reacției de eterificare directă a alcoolilor rezultă şi hidrocarburi nesaturate.

În cataliză acidă omogenă, reacția de obținere a eterilor din alcooli are loc după următoarea schemă :



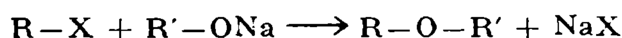
$$R-\ddot{O}H + H^+ \rightleftharpoons R-\overset{+}{\ddot{O}}H(H) \rightleftharpoons R^+ + H_2O$$



$$R^+ + R\ddot{O}H \longrightarrow R-\overset{+}{\ddot{O}}(H)-R \longrightarrow R-O-R + H^+$$

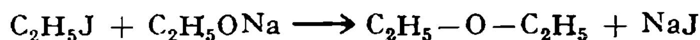
Ea este o reacție catalizată prin protoni.

2. *Acțiunea halogenurilor de alchil asupra alcoxizilor de sodiu* este o metodă generală de preparare a eterilor (*A. Wiliamson*, 1850) :



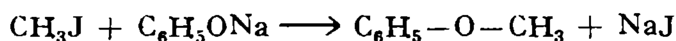
$$R-X + R'-ONa \longrightarrow R-O-R' + NaX$$

De exemplu, prin acţiunea iodetanului asupra etoxidului de sodiu se obţine eterul etilic :



$$C_2H_5J + C_2H_5ONa \longrightarrow C_2H_5-O-C_2H_5 + NaJ$$

În mod analog, prin acţiunea iodmetanului asupra fenoxidului de sodiu se obţine metoxibenzen (anisol) :



$$CH_3J + C_6H_5ONa \longrightarrow C_6H_5-O-CH_3 + NaJ$$

În loc de halogenuri de alchil se pot folosi şi sulfaţi de alchil.

Proprietăţi fizice. Eterii sînt substanţe neutre, mult mai volatile decît alcoolii, cu miros specific, plăcut. Solubilitatea lor în apă este mai redusă decît a combinaţiilor hidroxilice corespunzătoare. Ei sînt miscibili cu unii dizolvanţi organici ; la rîndul lor sînt şi ei buni dizolvanţi, de exemplu pentru alcooli (deoarece oxigenul lor poate funcţiona ca acceptor de hidrogen). Densitatea eterilor este mai mică decît a apei ; de asemenea, şi punctele de topire şi de fierbere sînt mai scăzute decît cele ale apei sau ale combinaţiilor hidroxilice corespunzătoare. Aceasta se datoreşte lipsei de asociaţie moleculară, proprietate pe care o posedă apa şi alcoolii. (Eterii nu posedă un atom de hidrogen polar, legat de oxigen, care să permită asocierea moleculelor prin legături de hidrogen.)

Proprietăţi chimice. În moleculele eterilor, atomii de oxigen sînt strîns legaţi de atomii de carbon, din care cauză eterii au o reactivitate mai limitată ; ei nu reacţionează cu apa, alcalii şi acizi diluaţi.

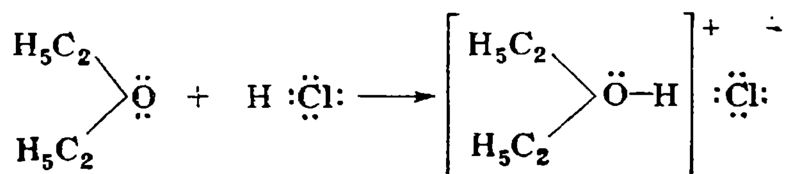
Halogenii nu acţionează asupra grupei funcţionale, ci pot înlocui, progresiv, atomii de hidrogen din moleculă.

Hidroliza eterilor nu este posibilă. În prezenţa hidracizilor tari (acid iodhidric şi, în mai mică măsură, acid bromhidric), la cald, molecula eterilor se scindează la nivelul legăturii C—O, procesul purtînd denumirea de *acidoliză* :



$$C_2H_5-O-C_2H_5 + 2HJ \longrightarrow 2C_2H_5J + H_2O$$

Cu acizi minerali tari, concentraţi (HCl, H_2SO_4), eterii formează combinaţii complexe, numite *săruri de oxoniu* (prin legarea protonului de către o pereche de electroni neparticipanţi de la oxigenul eteric). Astfel, eterul etilic formează cu acidul clorhidric concentrat, la temperatură scăzută (—250°C), sarea de oxoniu :



La încălzire, asemenea săruri se descompun imediat în eterul iniţial şi acidul respectiv. La fel, prin diluarea cu apă se separă eterul de acid.

Cu sărurile anorganice (cum este clorura de magneziu), eterii formează combinaţii solide, cristaline, numite *eteraţi*.

ETERI MAI IMPORTANŢI

Eterul etilic, $(C_2H_5)_2O$, denumit şi, simplu, *eter*, este cel mai important dintre eteri. El se prepară în mod obişnuit prin deshidratarea etanolului, la 140°C, în prezenţa acidului sulfuric (fig. 71), de unde şi denumirea de *eter sulfuric*. Eterul brut trebuie rectificat.

După alt procedeu, deshidratarea se poate face trecînd vapori de etanol peste un catalizator de alumină precipitată, la 250°C, sau peste piatră ponce impregnată cu acid sulfuric.

Pentru deshidratare completă, eterul este trecut peste oxid de calciu sau sodiu metalic, obţinîndu-se aşa-numitul *eter absolut*.

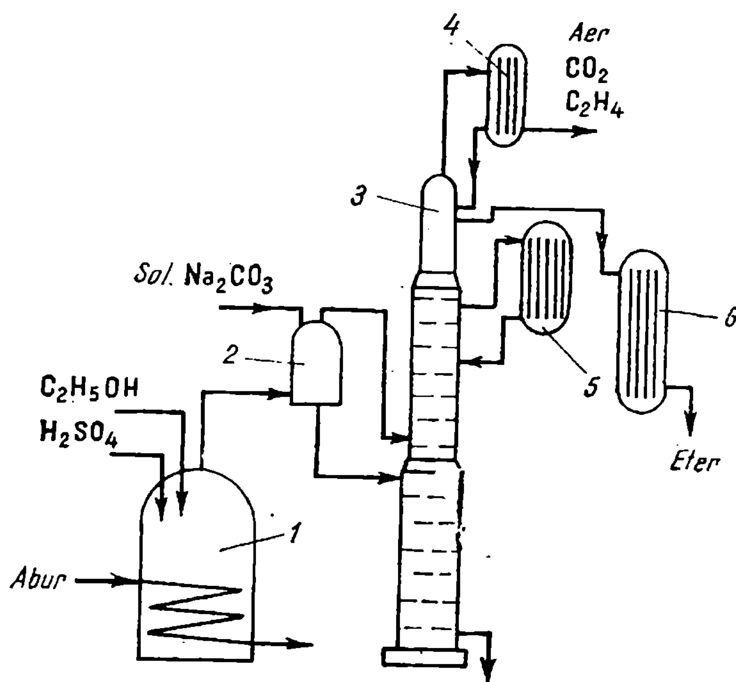


Fig. 71. Schema procesului de fabricare a eterului etilic.
1 — vas de reacţie; *2* — spălător cu Na_2CO_3; *3* — coloană de rectificare; *4* — răcitor; *5* — răcitor rectificator pentru alcoolul netransformat; *6* — răcitor.

Eterul etilic este un lichid mobil, cu miros caracteristic, eterat; are densitatea 0,74. Din cauza punctului de fierbere scăzut (+34,6°C), eterul se vaporizează uşor în aer, răcind mediul înconjurător.

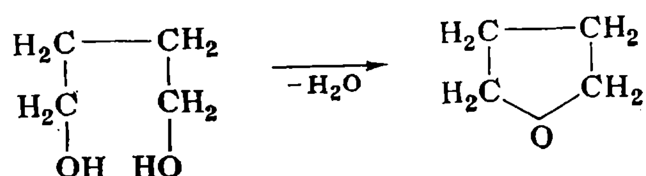
Eterul este solubil în apă (1 : 10), dar şi apa este solubilă în eter (1 : 30). Cu alcoolul se amestecă în orice proporţie. Eterul este un bun dizolvant

pentru multe substanțe organice, cum și pentru unele substanțe anorganice. Este foarte inflamabil; vaporii săi formează cu aerul amestecuri explozive.

Cu oxigenul din aer, la lumină, formează peroxizi explozivi. Pentru a inhiba acest proces de autoxidare se adaugă anumiți stabilizatori.

Eterul etilic este folosit în medicină pentru proprietățile lui anestezice. În industrie se folosește pentru fabricarea celuloidului, a pulberii fără fum, în mai mică măsură ca dizolvant; în laboratoare este folosit pentru extracții.

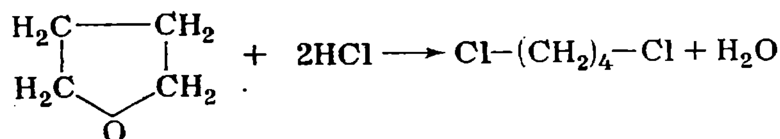
Tetrahidrofuranul sau *tetrametilenoxidul*, $(CH_2)_4O$, este un eter ciclic, rezultat prin deshidratarea 1,4-butandiolului:



sau din furfurol (v. „*Furfurol*").

Este un lichid care fierbe la 66°C; vaporii lui sînt toxici. Se dizolvă în apă mai bine decît eterul etilic; la rîndul lui este un bun dizolvant.

Tetrahidrofuranul este reactiv (deoarece electronii cuplați neparticipanți de la atomul de oxigen sînt mai puțin ecranați datorită formării ciclului). Astfel, poate reacționa cu acidul clorhidric concentrat, la cald, formînd 1,4-diclorbutan:

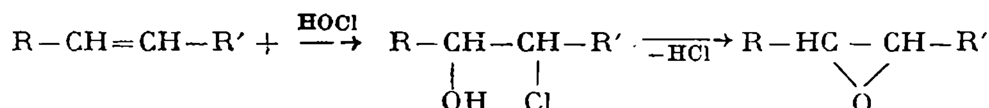


un intermediar la fabricarea unor fibre sintetice (poliamidice).

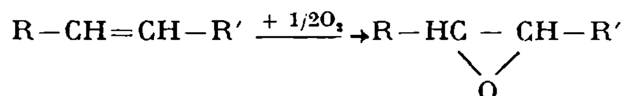
Tetrahidrofuranul este folosit atît ca dizolvant, cît și ca produs intermediar în diferite sinteze organice.

Dioxanul, tot un eter ciclic, se obține fie din două molecule de glicol, fie prin dimerizarea etilenoxidului (în prezență de acid sulfuric). Este un lichid cu punctul de fierbere 101,4°C; vaporii lui sînt toxici. Dioxanul este miscibil în orice proporție cu apa și prezintă bune proprietăți de dizolvant, pentru care este folosit. Datorită prezenței oxigenului este un bun complexant.

Epoxizii se obțin în industrie, din alchene prin tratare cu un hipoclorit; intermediar rezultă o clorhidrină, care se tratează apoi cu hidroxid de sodiu sau de calciu:



sau prin oxidare cu peroxizi, sau catalitic :



$$R-CH=CH-R' \xrightarrow{+1/2O_2} R-\underset{\diagdown O \diagup}{HC - CH}-R'$$

Astfel, *etilenoxidul* (*sau oxidul de etilenă*) se prepară prin tratarea etilenclorhidrinei cu hidroxid alcalin, sau prin oxidarea catalitică a etilenei (cu catalizator argint metalic, la circa 250°C).

Pentru prepararea etilenoxidului amestecul de etilenă cu aer sau oxigen (și cu gaz recirculat din instalație) este introdus într-un reactor catalitic încălzit la temperatura necesară. Gazele de reacție care conțin etilenoxidul format sînt răcite și comprimate, după care trec într-un adsorbitor cu apă ; etilenoxidul este reținut, iar restul de gaze sînt recirculate în reactor. (Dacă se folosește aer ca agent oxidant, atunci o parte din gazele de reacție sînt trecute în prealabil într-un reactor secundar pentru îndepărtarea etilenei). Etilenoxidul este extras prin stripare din soluția apoasă și apoi supus unei fracționări în coloană (fig. 72).

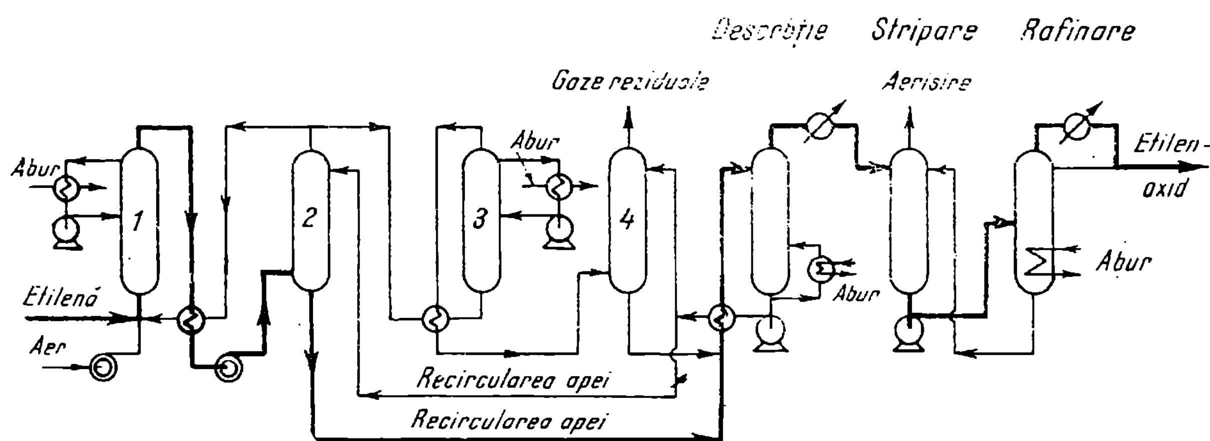
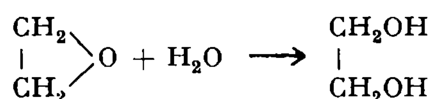


Fig. 72. Schema unei instalații pentru fabricarea etilenoxidului din etilenă (*Scientific Des. Co.*) :
1 — reactor ; 2 — coloană de absorbție ; 3 — reactor de purificare ; 4 — coloană de purjare.

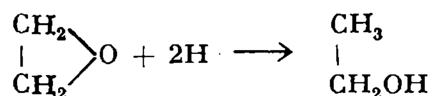
Etilenoxidul fierbe la + 12°C.

Caracteristică este ușurința cu care se rupe legătura C—O și se produc adiții la atomul de oxigen. Astfel, etilenoxidul reacționează cu apa la 200°C, trecînd în *glicol*, reacție care reprezintă, de altfel, o metodă de preparare a acestuia :



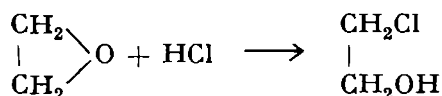
$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! O + H_2O \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

De asemenea poate fixa hidrogen activ trecînd în *etanol* :

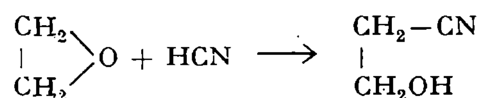


$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! O + 2H \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

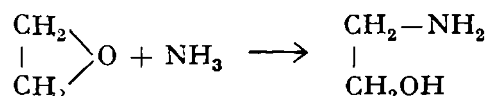
Prin adiția acidului clorhidric (sau bromhidric) formează *clorhidrina* (respectiv *bromhidrina*):



În mod similar adiționează acid cianhidric dînd *etilencianhidrina*:



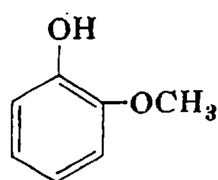
sau amoniac dînd *etanol-amina*:



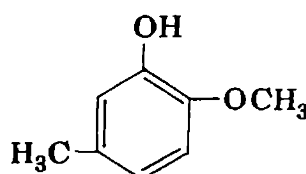
(apoi dietanolamina, trietanolamina) etc.

Etilenoxidul este toxic. Se întrebuințează la fabricarea glicolului, a etanolaminelor (detergenți folosiți în industria textilă și cosmetică), în diferite sinteze organice și, în mari cantități, drept antidăunător (este un paraziticid agricol pentru conservarea cerealelor). Una din metodele de preparare a iperitei folosește etilenoxidul ca materie primă.

Eterii fenolilor sînt substanțe des întîlnite în natură. Astfel, lignina, un component al lemnului conține grupe OCH_3. De aceea, în gudroanele de la distilarea uscată a lemnului, respectiv a uleiurilor grele, se găsește *creozotul*, care conține drept component principal *guajacol* și *creozol*:

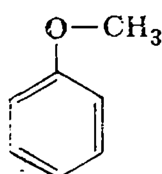


Guajacol

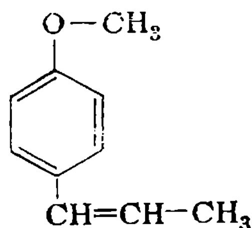


Creozol

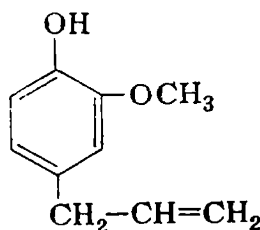
Unii eteri ai fenolilor sînt substanțe cu miros plăcut, folosite în cosmetică, parfumerie și industria alimentară:



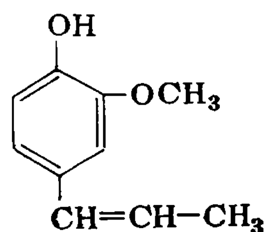
Anisol



Anetol



Eugenol



Izoeugenol

Eterul metilfenilic (*metoxibenzenul*), numit și *anisol*, este folosit ca dizolvant și ca materie primă pentru o serie de substanțe odorante.

p-Metoxipropenilbenzenul, numit și *anetol*, este un derivat al anisolului. În uleiurile eterice de anisol se găsesc cantități apreciabile de anetol, care le imprimă mirosul caracteristic, puternic, de anason. Pentru mirosul pe care îl posedă, anetolul este folosit în parfumerie și la prepararea lichiorurilor.

Eugenolul, un lichid incolor, cu miros plăcut, este componentul principal al uleiurilor eterice din garoafe și cuișoare. Prin oxidare energică, de exemplu cu permanganat de potasiu, eugenolul este transformat în vanilină.

Izoeugenolul are mirosul dulceag și puternic al florilor de garoafe. Se găsește în uleiul de nuci de muscat și în ylang-ylang.

ESTERII ACIZILOR ANORGANICI

Structură și nomenclatură. După cum s-a arătat, esterii sînt derivați funcționali ai alcoolilor sau fenonilor, fiind proveniți prin eliminarea unei molecule de apă între grupa funcțională a unei molecule de alcool sau fenol și grupa funcțională a unei molecule de acid (carboxilic sau anorganic).

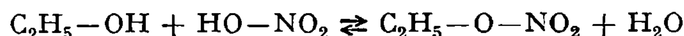
Pentru denumirea esterilor, se consideră că aceștia sînt proveniți prin înlocuirea hidrogenului funcțional al acidului cu un radical. Astfel, esterul format din etanol și acid sulfuric se numește *sulfat de etil.*

Se înțelege că un acid monobazic poate forma numai un singur ester; un acid bibazic poate forma doi esteri: un ester acid și un ester neutru; un acid tribazic poate forma trei esteri: doi esteri acizi și un ester neutru. De exemplu, de la acidul azotic se obține un nitrat (azotat) de etil, $C_2H_5-O-NO_2$; de la acidul sulfuric derivă un sulfat acid de etil, $C_2H_5-O-SO_2-OH$ și un sulfat neutru de etil, $C_2H_5-O-SO_2-O-C_2H_5$ etc.

Alcoolii polivalenți, la rîndul lor, pot interveni cu 1, 2, 3... grupe hidroxil la formarea esterilor. De exemplu, glicerina formează cu acidul fosforic, H_3PO_4, diferiți acizi glicerinfosforici, cum este acidul α-glicerinfosforic, $CH_2OH-CHOH-CH_2-O-PO(OH)_2$.

Metode de preparare. Esterii acizilor anorganici se pot obține prin diferite metode:

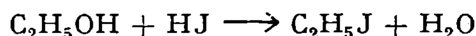
1. *Acțiunea unui acid asupra unui alcool* este o metodă directă pentru prepararea esterilor. Astfel, din etanol și acid azotic se obține nitratul de etil:



$$C_2H_5-OH + HO-NO_2 \rightleftarrows C_2H_5-O-NO_2 + H_2O$$

Această reacție este reversibilă, adică se stabilește un echilibru. De aceea, pe măsura formării lor, produsele de reacție trebuie îndepărtate.

Reacţia poate fi aplicată şi pentru obţinerea derivaţilor halogenaţi, care sînt esteri ai hidracizilor halogenaţi. Astfel, iodetanul (care este o iodură de etil) se prepară din etanol şi acid iodhidric :



$$C_2H_5OH + HJ \longrightarrow C_2H_5J + H_2O$$

2. *Acţiunea sărurilor alcaline sau de argint ale acizilor anorganici asupra halogenurilor organice* este de asemenea o metodă generală de preparare a esterilor acizilor anorganici. De exemplu, din iodetan şi azotat de argint se obţine nitratul de etil :

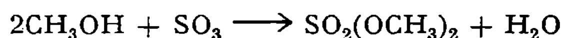


$$C_2H_5-J + Ag-O-NO_2 \longrightarrow C_2H_5-O-NO_2 + AgJ$$

Proprietăţi. Deşi, formal, esterii se aseamănă cu sărurile, ei prezintă proprietăţi mult diferite de ale acestora. Astfel, sărurile sînt combinaţii ionice, cristaline, pe cînd esterii neutri sînt combinaţii neionice. Esterii sînt hidrolizaţi cu uşurinţă şi regenerează acidul şi alcoolul (respectiv fenolul) iniţiali.

ESTERI AI ACIZILOR ANORGANICI MAI IMPORTANŢI

Esterii acidului sulfuric, mai importanţi, sînt esterii neutri, şi anume *sulfatul de metil*, $SO_2(OCH_3)_2$, şi *sulfatul de etil*, $SO_2(OC_2H_5)_2$. Ei rezultă prin acţiunea acidului sulfuric fumans asupra alcoolului în exces, la cald :



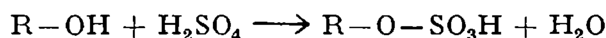
$$2CH_3OH + SO_3 \longrightarrow SO_2(OCH_3)_2 + H_2O$$

Prin faptul că în mediu alcalin cedează cu uşurinţă grupa alchil, au rol de agenţi de alchilare.

(Manipularea cu sulfat de metil trebuie făcută însă cu atenţie, prin faptul că vaporii săi sînt foarte toxici).

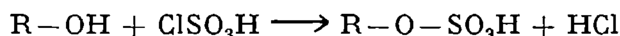
Esterii acizi ai acidului sulfuric se obţin pe diferite căi, ca de exemplu :

— *prin acţiunea acidului sulfuric asupra alcoolilor* :



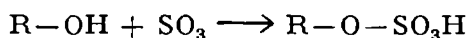
$$R-OH + H_2SO_4 \longrightarrow R-O-SO_3H + H_2O$$

— *prin acţiunea acidului clorsulfonic asupra alcoolilor* :



$$R-OH + ClSO_3H \longrightarrow R-O-SO_3H + HCl$$

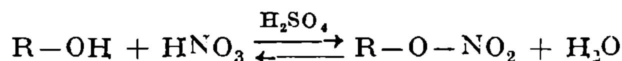
— *prin acţiunea trioxidului de sulf asupra alcoolilor* (la 0°C) :



$$R-OH + SO_3 \longrightarrow R-O-SO_3H$$

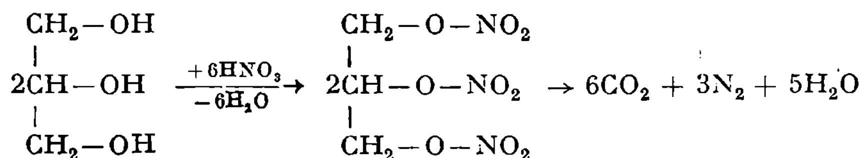
Ei nu se pot izola în stare liberă. Sărurile lor alcaline sînt însă cunoscute. Unele din ele au importanţă ca detergenţi.

Esterii acidului azotic se prepară prin acțiunea directă a acidului azotic asupra alcoolilor ; de obicei se adaugă și acid sulfuric.



Nitrații de alchil sînt lichide incolore, care la încălzire puternică explodează.

Dintre esterii acidului azotic se menționează *trinitratul glicerinei*, denumit impropriu și *nitroglicerină* :



Se obține prin esterificarea glicerinei cu HNO_3 concentrat (în amestec cu H_2SO_4) la 10—20°C. Prin lovire sau încălzire se descompune spontan, cu explozie, formînd un amestec de gaze cu un volum considerabil.Prin amestecare cu kiselgur se obține *dinamita* (*A. Nobel*, 1886), care este mai stabilă și nu explodează decît prin intermediul unui amorsor.

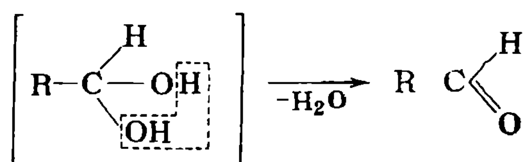
COMBINAȚII CARBONILICE

ALDEHIDE ȘI CETONE

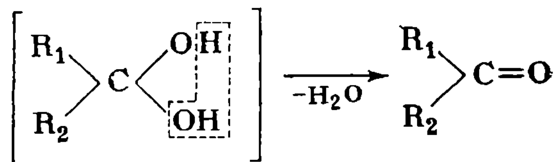
O funcțiune foarte des întîlnită la compușii organici se datorește existenței în molecula lor a grupei funcționale $>C=\ddot{O}$, cunoscută sub numele de *grupă carbonil.*

Compușii care conțin această grupă funcțională pot fi considerați în principiu că rezultă din compușii organici la care doi atomi de hidrogen legați de același atom de carbon din moleculă sînt înlocuiți cu două grupe —OH. Cum asemenea compuși sînt extrem de nestabili, ei pierd o moleculă de apă și astfel rezultă în moleculă grupa funcțională bivalentă >CO.

Un asemenea mecanism de substituție nu este posibil decît în cazul atomilor de carbon primari și secundari. În modul acesta rezultă *aldehide*, respectiv *cetone* :



Aldehidă



Cetonă

Aldehidele se pot defini deci drept compuşi organici care conţin grupa funcţională >CO legată de un radical organic R şi de un atom de hidrogen, iar cetonele, drept compuşi organici care conţin grupa funcţională >CO legată de doi radicali organici, R_1 şi R_2, aceiaşi sau diferiţi.

Aldehidele şi cetonele se deosebesc de alcoolii primari, respectiv secundari, prin faptul că în moleculă au doi atomi de hidrogen mai puţin; ele sînt deci produse de dehidrogenare a alcoolilor primari şi secundari. De altfel, numele de aldehidă derivă de la cuvintele „*al*coholus *dehi*drogenatus". (Numele de cetonă derivă însă de la primul termen al seriei cetonelor, *acetona.*)

După numărul grupelor carbonil existente în moleculă se deosebesc aldehide şi cetone: *monocarbonilice, dicarbonilice* şi *policarbonilice.* De asemenea, aldehidele şi cetonele pot fi: *saturate* şi *nesaturate*, după cum grupele carbonil sînt legate de catene de atomi de carbon saturate sau nesaturate.

Numele raţional al unei aldehide se formează adăugînd sufixul *al* la numele hidrocarburii de la care derivă. Astfel, aldehida derivată de la metan, CH_2O, se numeşte metan*al*; cea derivată de la etan, CH_3-CHO, se numeşte etan*al*; de la propan, CH_3-CH_2-CHO, se numeşte propan*al*; de la toluen, adică fenil-metan, C_6H_5-CHO, se numeşte fenilmetan*al.*

O nomenclatură uzuală a aldehidelor, ţinînd seamă de faptul că acestea prin oxidare trec în acizi, formează numele aldehidei din cuvîntul *aldehidă* şi numele acidului cu aceeaşi structură. Aşa, de exemplu, metanalul, care trece prin oxidare în acid formic, se mai numeşte *formaldehidă* sau *aldehidă formică*; etanalul, care trece prin oxidare în acid acetic, se numeşte *acetaldehidă* sau *aldehidă acetică*; propanalul, trecînd prin oxidare în acid propionic, se numeşte *propionaldehidă* sau *aldehidă propionică*; în mod asemănător, fenilmetanalul, prin a cărui oxidare rezultă acidul benzoic, se numeşte benzaldehidă sau *aldehidă benzoică.*

Denumirea raţională a cetonelor se caracterizează prin terminaţia *onă.* Astfel, cetona derivată de la propan (adică acetona), $CH_3-CO-CH_3$, se numeşte propan*onă*; cea derivată de la butan, $CH_3-CH_2-CO-CH_3$, se numeşte butan*onă* etc.

Denumirea cetonelor se mai poate forma din numele celor doi radicali din moleculă, urmat de termenul *cetonă.* De exemplu, butanona se mai numeşte *metiletilcetonă.*

Izomeria aldehidelor şi cetonelor este aceeaşi ca şi a alcoolilor de la care derivă.

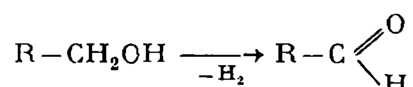
COMBINAŢII MONOCARBONILICE SATURATE

Răspîndire în natură. Aldehidele alifatice sînt puţin răspîndite în natură; se găsesc în cantităţi mici în unele esenţe vegetale, cum sînt cele provenite din labiate. Acetaldehida se produce în cantităţi mici în timpul fermentaţiei alcoolice. Benzaldehida se întîlneşte într-un număr important de glucozide.

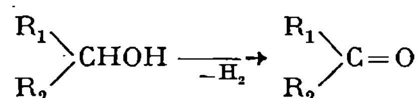
Cetonele alifatice saturate sînt de asemenea puțin răspîndite în natură ; unele din ele se găsesc în esențe de flori. Mai răspîndite sînt cetonele alifatice nesaturate și cele ciclice.

Metode de preparare. Există cîteva metode de preparare identice în cazul aldehidelor și al cetonelor.

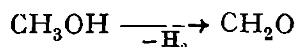
1. *Dehidrogenarea alcoolilor* este o metodă generală pentru obținerea compușilor carbonilici. După cum se știe, prin dehidrogenarea alcoolilor primari se obțin aldehide :



iar prin dehidrogenarea alcoolilor secundari rezultă cetone :

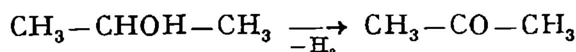


Dehidrogenarea se face catalitic, în prezența negrului de platină sau a cuprului fin divizat, peste care se trec vapori de alcool, la temperatură ridicată (*metoda Sabatier și Senderens*). După această metodă se poate prepara industrial formaldehida :



Uneori se adaugă și aer, pentru ca prin combinarea hidrogenului cu oxigenul din aer (la suprafața catalizatorului) să rezulte căldura necesară reacției de dehidrogenare, care este o reacție endotermă. (De aceea nu mai este necesară o încălzire a substanțelor.)

Prin dehidrogenarea izopropanolului rezultă acetonă :



2. *Oxidarea alcoolilor* este, după cum s-a arătat, o altă metodă de obținere a aldehidelor sau cetonelor. Metoda prezintă neajunsul că nu se poate obține aldehida sau cetona pură, ei, cu toate precauțiile luate, ea este impurificată, fie cu alcool nereacționat, fie cu acidul rezultat prin oxidarea parțială a aldehidei, respectiv a cetonei. Uneori, din combinarea alcoolului cu acidul se formează esterul corespunzător.

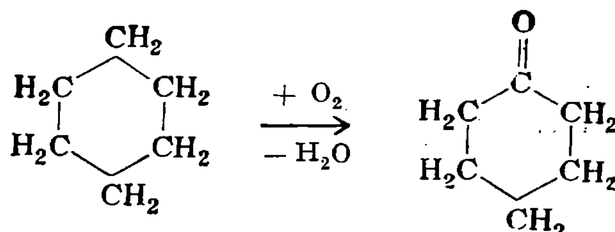
3. *Oxidarea directă a hidrocarburilor* constituie o altă metodă de preparare a compușilor carbonilici, fără a avea un caracter general. Prin oxida-

rea unor alcani se pot obține aldehide. De exemplu, prin oxidarea metanului, la circa 500°C, în prezență de catalizator, se obține formaldehida :



$$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$$

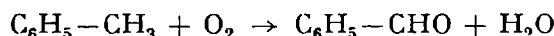
Prin oxidarea cicloalcanilor rezultă cetone. Astfel, prin oxidarea catalitică a ciclohexanului la circa 100°C rezultă ciclohexanona :



Ciclohexanona este un produs intermediar la fabricarea materialelor plastice poliamidice (tip nylon, respectiv relon).

Prin oxidarea alchenelor cu ozon se obțin de asemenea aldehide sau cetone.

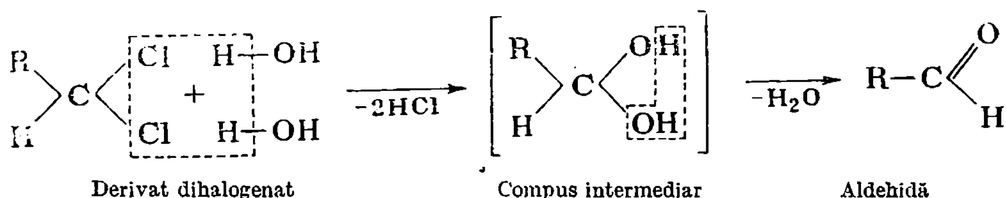
Metoda se aplică mai ales pentru oxidarea catenelor laterale ale compușilor aromatici. De exemplu, prin oxidarea toluenului se obține benzaldehida :



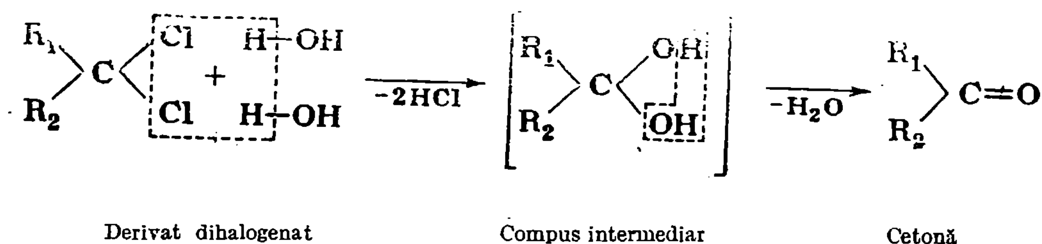
$$C_6H_5-CH_3 + O_2 \rightarrow C_6H_5-CHO + H_2O$$

Industrial, această oxidare este condusă catalitic.

4. *Hidroliza derivaților dihalogenați cu doi atomi de halogen legați la același atom de carbon* constituie de asemnea o metodă de preparare a compușilor carbonilici. Ca etapă intermediară se formează un dialcool nestabil (cu ambele grupe hidroxil legate la un atom de carbon), care pierde o moleculă de apă ; rezultă grupa >CO :

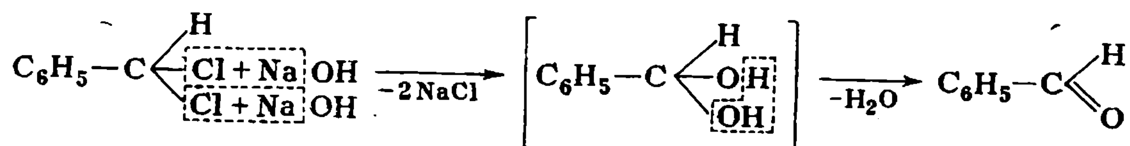


Derivat dihalogenat — Compus intermediar — Aldehidă



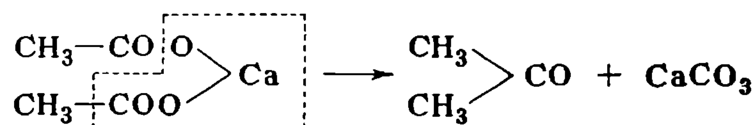
Derivat dihalogenat — Compus intermediar — Cetonă

De exemplu, din fenildiclormetan, prin hidroliză, se obține benzaldehida :



Prin această metodă, *Butlerov* a preparat pentru prima oară formaldehida din dibrommetan.

5. *Distilarea uscată a unor săruri de calciu sau de bariu ale acizilor carboxilici* duce la cetone și aldehide. De exemplu, prin distilarea uscată a acetatului de calciu, la 400°C, se obține acetonă :



Dacă se distilă împreună un amestec de săruri de calciu de la doi acizi carboxilici diferiți, rezultă un amestec de trei cetone : două cetone simetrice și o cetonă mixtă.

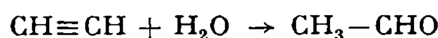
Prin distilarea uscată a unui amestec de sare de calciu a unui acid carboxilic și formiat de calciu se obține o aldehidă. De exemplu, prin distilarea uscată a amestecului de acetat de calciu și formiat de calciu se obține acetaldehida :



$$(CH_3-COO)_2Ca + (HCOO)_2Ca \rightarrow 2CH_3-CHO + 2CaCO_3$$

Metodele au fost înlocuite în ultimul timp prin metode catalitice, folosind săruri de toriu sau de mangan. În acest caz se folosesc direct acizii carboxilici, care se trec în stare de vapori, la 300—400°C, peste MnO sau ThO_2.

6. *Acțiunea apei asupra hidrocarburilor acetilenice* este o metodă cu aplicații industriale, de exemplu, la fabricarea acetaldehidei din acetilenă, în prezență de săruri de mercur (*Kucerov*, 1881) :



$$CH{\equiv}CH + H_2O \rightarrow CH_3-CHO$$

Omologii acetilenei trec în cetone :



$$CH_3-C{\equiv}CH + HOH \rightarrow CH_3-CO-CH_3$$

7. *Reacția Friedel-Crafts* poate fi aplicată și pentru obținerea cetonelor aromatice. Reacția are loc între hidrocarburi aromatice și cloruri acide,

în prezența clorurii de aluminiu anhidre. Așa se poate obține acetofenona, $CH_3-CO-C_6H_5$, din benzen și clorură de acetil:

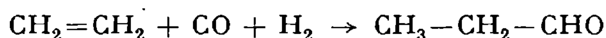


$$CH_3-COCl + C_6H_6 \rightarrow CH_3-CO-C_6H_5 + HCl$$

În industrie s-au înlocuit clorurile acide cu anhidride ale acizilor carboxilici. De asemenea, clorura de aluminiu poate fi înlocuită cu clorură ferică sau clorură stanică.

Reacția se poate aplica atît la hidrocarburi aromatice mononucleare, cît și la hidrocarburi aromatice cu nuclee condensate; de asemenea are aplicații și la hidrocarburi aciclice.

8. *Sinteza oxo* constă în încălzirea unei alchene cu oxid de carbon și hidrogen la 100—120°C, sub presiune înaltă (200 at), cu catalizator de cobalt (v. „*Alcooli*"). Așa se poate prepara aldehida propionică (propanalul) din etilenă:



$$CH_2=CH_2 + CO + H_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CHO$$

Metoda s-a impus în industrie, întrucît prin hidrogenarea aldehidelor formate rezultă alcoolii necesari pentru obținerea plastifianților și a detergenților. Pe această cale se prelucrează la noi în țară alchenele din fracțiunile de cracare a petrolului.

Proprietăți fizice. Aldehidele, în afară de metanal, — care este un gaz la temperatură obișnuită —, sînt substanțe lichide sau chiar solide, cu miros specific. Punctele lor de fierbere sînt mai scăzute decît ale alcoolilor corespunzători; cu cît masa lor moleculară este mai mare, cu atît punctul de fierbere este mai ridicat. Solubilitatea în apă descrește cu creșterea masei moleculare; primii termeni sînt mai miscibili cu apa, pe cînd aldehidele care conțin peste cinci atomi de carbon în moleculă sînt aproape nemiscibile. Ele se dizolvă în dizolvanți organici.

Cetonele sînt substanțe lichide sau solide; unele au miros plăcut. Au punctele de fierbere mai joase decît ale alcoolilor corespunzători, dar mai ridicate decît ale aldehidelor cu același număr de atomi de carbon (tabela 15).

Cea mai simplă cetonă, acetona, este miscibilă cu apa în orice proporție. Ca și în cazul aldehidelor, solubilitatea cetonelor în apă descrește cu mărimea numărului atomilor de carbon în moleculă.

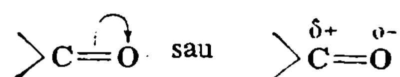
Proprietăți chimice. Proprietățile chimice ale aldehidelor și cetonelor sînt influențate de existența dublei legături în grupa carbonil, care imprimă substanței o reactivitate deosebită.

Spre deosebire de dubla legătură C=C, dubla legătură C=O, la care participă două elemente cu electronegativitate diferită, manifestă o polaritate accentuată (în medie, $\mu = 2{,}7$ D), ca urmare a atracției electronilor π de la dubla legătură de către oxigen, elementul mai electronegativ. Structura reală a grupei carbonil se găsește între structurile limită:



$$>C=O \leftrightarrow >\overset{+}{C}-\overset{-}{O}$$

Delocalizarea de electroni poate fi notată şi în modul următor:



Întrucît legătura simplă C—O (legătura σ) din eteri are momentul electric μ = 1,2 D, înseamnă că legătura π din grupa carbonil este mai polarizată decît legătura σ.

Tabela 15

Constantele fizice ale unor combinaţii carbonilice

Combinaţia carbonilică	Formula	p.t. °C	p.f. °C	d_4^{20}
1) *Aldehide*				
Formaldehida	HCHO	− 92	− 19,0	0,815
Acetaldehida	CH_3-CHO	−120	+ 20,8	0,780
Propionaldehida	CH_3-CH_2-CHO	− 81	+ 48,0	0,807
Benzaldehida	C_6H_5-CHO	− 26	+179,5	1,045
2) *Cetone*				
Acetona	$CH_3-CO-CH_3$	− 94,9	+ 56,2	0,798
Butanona	$CH_3-CO-CH_2-CH_3$	− 86,0	+ 79,6	0,806
Ciclopentanona	$(CH_2)_4CO$	− 58,2	+130,6	0,948
Ciclohexanona	$(CH_2)_5CO$	− 40,5	+156,7	0,947
Acetofenona	$C_6H_5-CO-CH_3$	+ 19,7	+202,3	1,030
Benzofenona	$C_6H_5-CO-C_6H_5$	(α)+ 94 (β)+ 27	307,0	—

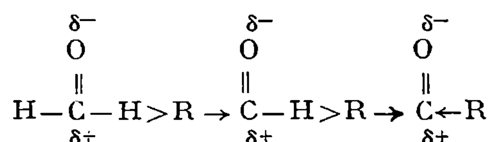
Datorită polarităţii ei, grupa carbonil influenţează puternic atomii de hidrogen vecinii grupei, din poziţia α. (Carbonul carbonilic manifestă un efect — *I*, din care cauză hidrogenul care este legat de un atom de carbon din poziţia α poate fi scindat uşor ca proton.)

Reactivitatea deosebită a grupei carbonil se manifestă prin reacţii de adiţie, de condensare şi de oxidare.

Reacţiile de adiţie sînt caracteristice aldehidelor şi cetonelor.

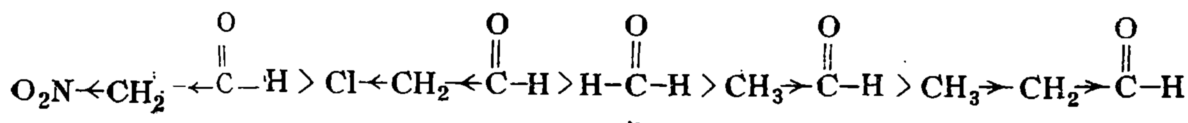
Atomii şi grupele de atomi cu electroni neparticipanţi, adică anionii (*reactanţii nucleofili*), se adiţionează la carbonul polarizat cationic al grupei carbonil, pe cînd protonii sau unii cationi (*reactanţii electrofili*) se adiţionează la oxigenul polarizat anionic al acestei grupe. Tendinţa de formare cum şi stabilitatea produselor de adiţie depind de natura substituenţilor şi de influenţe catalitice.

Astfel, reactivitatea fiind funcţie de caracterul mai mult sau mai puţin pozitiv al atomului de carbon, prezenţa în moleculă a unor grupe respingătoare de electroni în vecinătatea acestui atom slăbeşte reactivitatea lui :



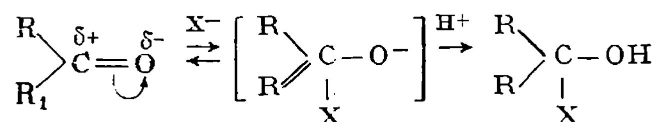
Deci la cetone, la care există doi radicali alchili legaţi de carbonul carbonilic, sarcina parţial pozitivă a carbonului este mai compensată decît la aldehide, la care sarcina parţială pozitivă de la carbonul carbonilic este compensată în parte numai de un radical alchil ; în schimb, sarcina parţială negativă de la oxigenul carbonilic este ceva mai mare decît la aldehide. De aceea, pe cînd aldehidele favorizează adiţia de reactanţi nucleofili, cetonele favorizează adiţia de reactanţi electrofili.

Prezenţa în poziţia α a unor substituenţi atrăgători sau donori de electroni accentuează sau slăbeşte reactivitatea atomului de carbon :



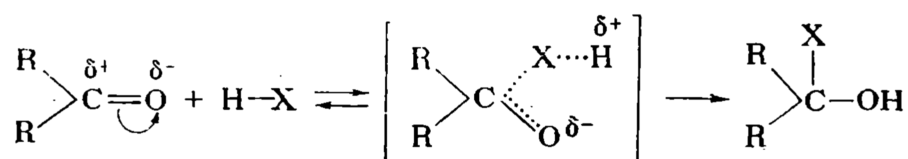
Reactivitatea atomului de carbon este de asemenea slăbită de prezenţa în poziţia α faţă de grupa carbonil a unui nucleu aromatic (ai cărui electroni delocalizaţi pot fi o sursă de electroni). De aceea, benzaldehida este mai puţin reactivă decît aldehidele alifatice.

În reacţiile cu reactanţi nucleofili, H—X, mecanismul reacţiei de adiţie are loc, de fapt, în doi timpi :

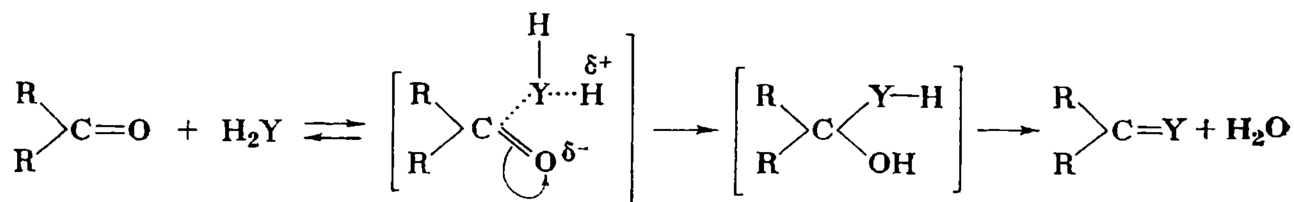


Deci, reactantul nucleofil se adiţionează la carbonul carbonilic, deplasînd la oxigen, electronii π ai dublei legături carbonilice.

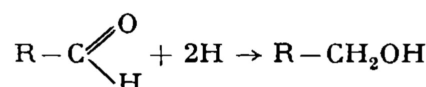
Dacă se prevede însă un mecanism prin stare de tranziţie, cazul cînd XH este foarte slab polarizat (de fapt acest caz, practic, se întîlneşte mai rar), atunci se poate prevedea :



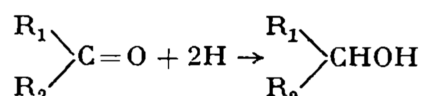
sau, dacă reactantul posedă doi atomi de hidrogen ;



1. *Hidrogenarea dublei legături carbonilice* transformă aldehidele în alcooli primari :



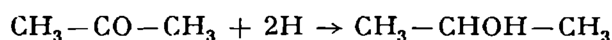
iar cetonele în alcooli secundari :



Pe această cale se obține, de exemplu, metanol din metanal :



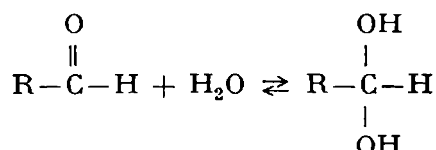
sau 2-propanol din acetonă :



Reducerea se poate face cu hidrogen activ (obținut din amalgam de sodiu și apă, sau sodiu și alcool) sau catalitic, trecînd un amestec de hidrogen și aldehidă sau cetonă peste un catalizator de nichel fin divizat sau platină.

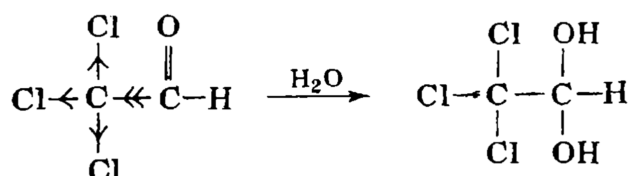
În condiții energice de hidrogenare (cu zinc amalgamat, în mediu de acid clorhidric), aldehidele și cetonele sînt reduse pînă la hidrocarburile respective.

2. *Hidratarea* compușilor carbonilici duce la formarea unor compuși de adiție a apei la grupa carbonil (hidrați) :

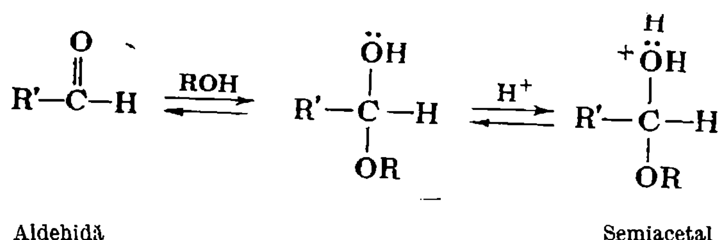


În cazul cetonelor, hidratarea se produce dacă este catalizată de urme de acizi prezenți în soluție apoasă. Produsele de hidratare sînt de

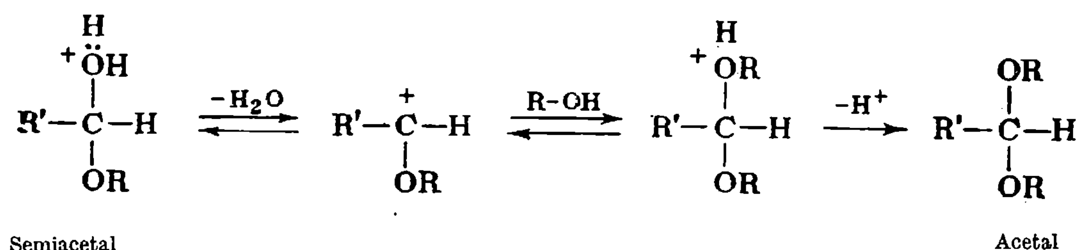
cele mai multe ori nestabile. Prezența unor grupe atrăgătoare de electroni favorizează însă hidratarea și stabilizează hidratul format. De exemplu, aldehida tricloracetică (*cloralul*) formează un hidrat cristalin, izolabil:



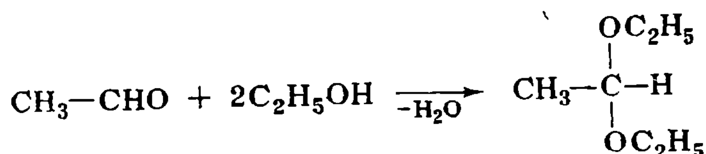
3. *Alcoolii* se pot adiționa la unele aldehide în prezență de catalizatori acizi (de exemplu acid clorhidric). Produsul rezultat prin adiția unei molecule de alcool la o moleculă de aldehidă se numește *semiacetal*:



Semiacetalii sînt substanțe nestabile. Ei reacționează cu încă o moleculă de alcool formînd combinații numite *acetali*:



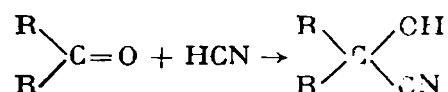
De exemplu, din acetaldehidă și etanol rezultă dietilacetalul acetaldehidei:



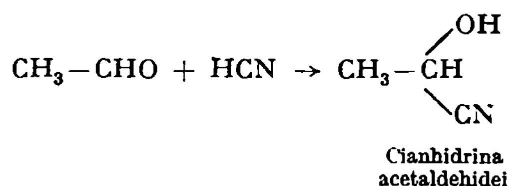
Acetalii sînt substanțe lichide cu proprietăți asemănătoare eterilor. Sînt stabili în mediu alcalin, dar acizii regenerează aldehida și alcoolul inițial.

Acetalii cetonelor se numesc *cetali*; ei nu se pot obține prin asemenea reacții, ci numai pe cale indirectă (întrucît carbonilul nu este suficient de pozitiv pentru a permite atacul direct de către ROH).

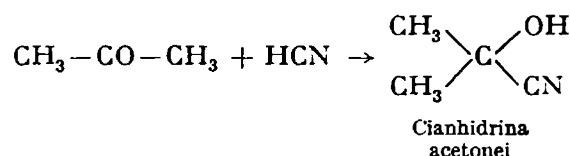
4. ***Acidul cianhidric*** se adiționează la aldehide și la cetone formînd produse de adiție numite *cianhidrine*. Aceștia sînt α-hidroxi-nitrili:



De exemplu în cazul acetaldehidei:

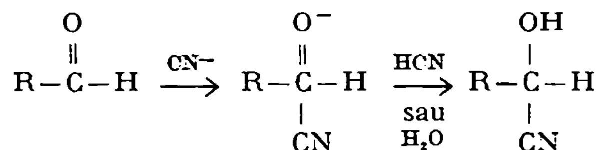


sau al acetonei:



Reacția se produce în mediu bazic.

Mecanismul reacției este adiția unui anion. După atacul ionului CN^-, care este etapa determinantă de viteză a procesului, urmează acțiunea HCN — dacă reacția se efectuează în HCN lichid, sau acțiunea H_2O — dacă reacția se efectuează în soluție apoasă:



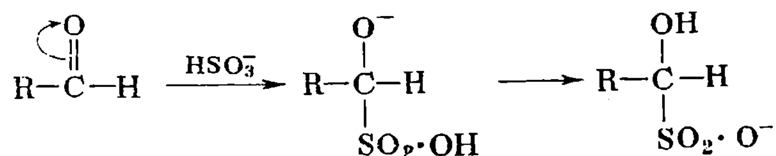
Această reacție este foarte importantă în sintezele organice deoarece prin hidroliza cianhidrinelor se obțin numeroși hidroxi-acizi[1]) importanți.

5. *Sulfitul acid de sodiu*, $NaHSO_3$, în soluție apoasă saturată, formează cu aldehidele și cu cetonele alifatice produse cristaline de adiție, unele puțin solubile în apă (săruri ale acizilor hidroxi-sulfonici[2]), cunoscute sub numele de „combinații bisulfitice".

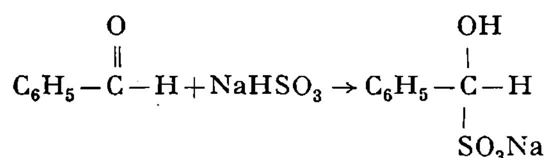
[1]) Hidroxi-acizii sînt acizii care conțin în moleculă grupele funcționale —COOH și —OH.

[2]) Acizii hidroxi-sulfonici sînt acizi care conțin în moleculă grupele funcționale $-SO_3H$ și —OH.

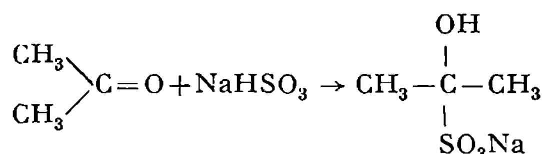
Reacţia este tot o obişnuită adiţie de anion:



De exemplu, în cazul benzaldehidei:



sau al acetonei:



În practică se agită combinaţia carbonilică cu o soluţie 40% de sulfit acid de sodiu; imediat (sau la adăugare de alcool sau eter) se separă sarea de sodiu a compusului de adiţie (aductului), sub formă cristalină.

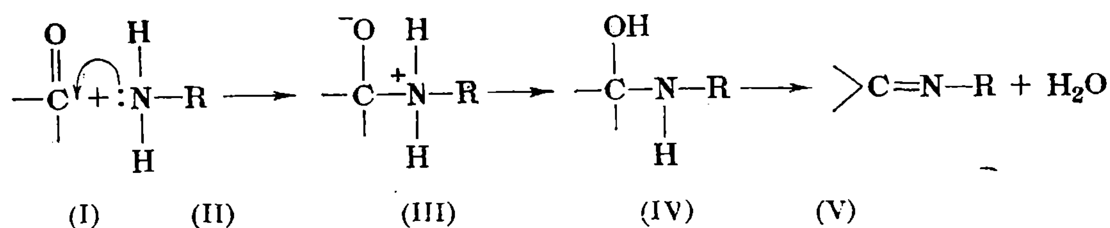
Prin încălzire cu acizi diluaţi sau cu baze diluate, sau uneori chiar numai cu apă, combinaţiile bisulfitice se descompun, regenerînd aldehida, respectiv cetona iniţială.

Această reacţie foloseşte de aceea la separarea de combinaţii carbonilice dintr-un amestec, precum şi la purificarea lor.

6. *Compuşii organo-magnezieni* formează cu aldehidele şi cetonele compuşi de adiţie, care sînt însă nestabili; cu apa se descompun, trecînd în alcooli secundari, respectiv terţiari, şi halogenura bazică de magneziu (v. „*Alcooli*").

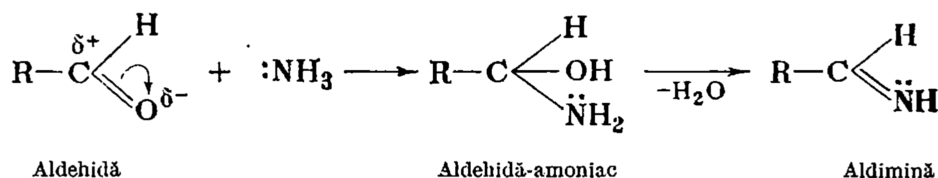
7. *Amoniacul*, *aminele primare*, *hidroxilamina*, *hidrazina*, *fenilhidrazina* şi *semicarbazida* dau reacţii de adiţie caracteristice aldehidelor şi cetonelor l:chide.

Atacul reactantului nucleofil, $R-\ddot{N}H_2$, asupra compusului carbonilic conduce la un compus de adiţie (IV), care suferă apoi deshidratare în mediu acid:

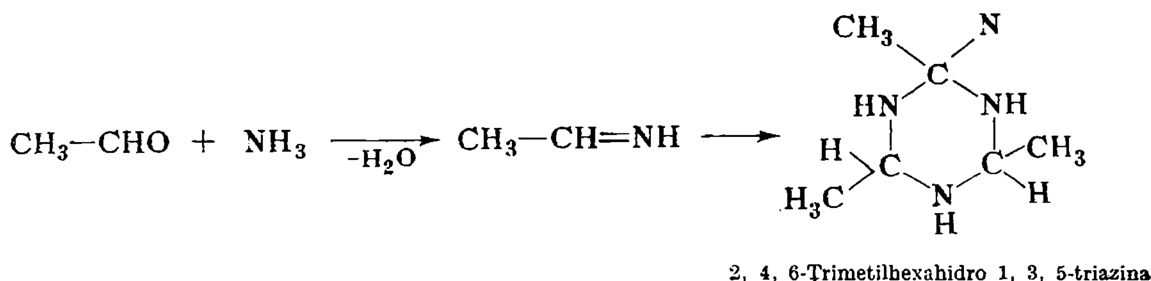


În aceste reacţii se creează legături C=N.

a. *Amoniacul*, NH_3, uscat se adiționează la aldehide formînd *aldehide-amoniac*, care, fiind nestabile, trec în *aldimine*, substanțe de asemenea nestabile :

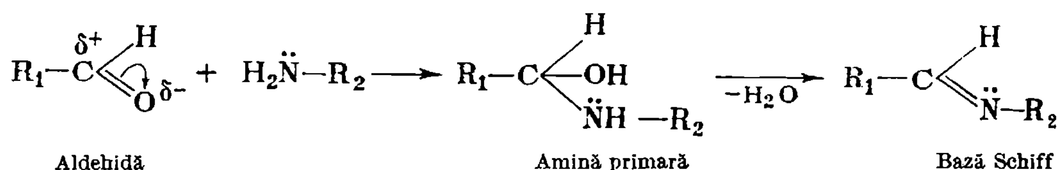


Aldiminele, la rîndul lor, suferă transformări, trecînd, în final, într-un trimer ciclic. De exemplu, în cazul acetaldehidei :


2, 4, 6-Trimetilhexahidro 1, 3, 5-triazina

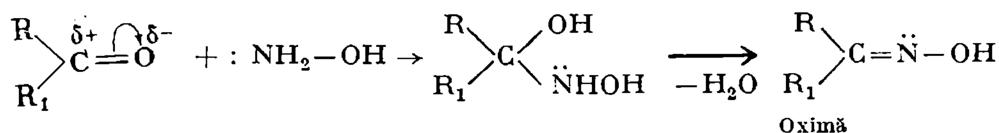
(Trimerul rezultat poate reacționa mai departe cu acetaldehida și amoniac, formînd un compus similar, hexametilentetramina, care este produsul de reacție între formaldehidă și amoniac.

b. *Aminele primare*, H_2N-R_1, reacționează cu aldehidele dînd ca produse de reacție *azometine* sau *baze Schiff* :

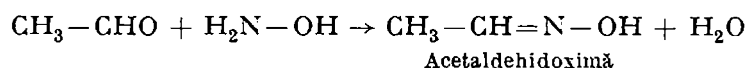


Bazele Schiff obținute din aldehide și amine alifatice se polimerizează cu ușurință trecînd în trimeri ciclici ; cele obținute din aldehide și amine aromatice sînt stabile. Nestabile sînt și produsele reacției dintre aldehide alifatice și amine aromatice.

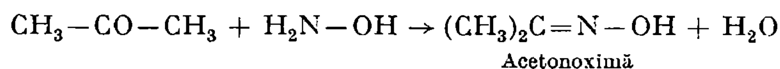
c. *Hidroxilamina*, H_2N-OH, reacționează cu aldehidele și cetonele, dînd produse cunoscute sub numele de *oxime*, și anume *aldoxime* cînd sînt derivate de la aldehide, și *cetoxime*, cînd sînt derivate de la cetone :



De exemplu, în cazul acetaldehidei rezultă acetaldehidoxima:

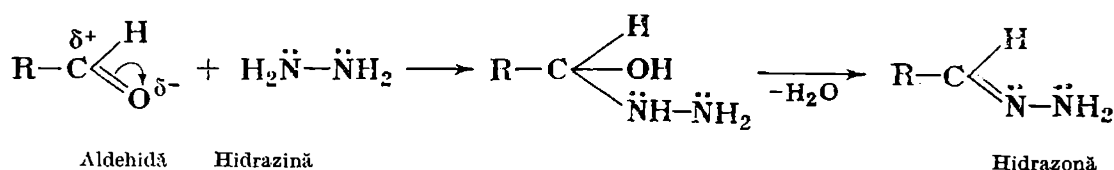


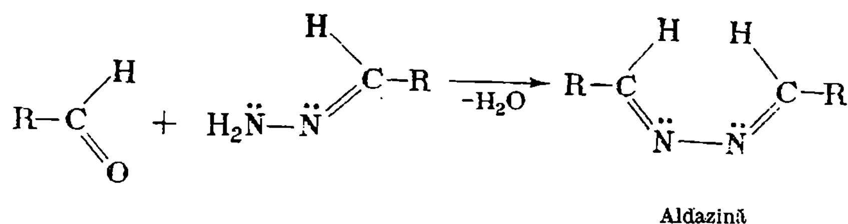
iar în cazul acetonei, acetonoxima:

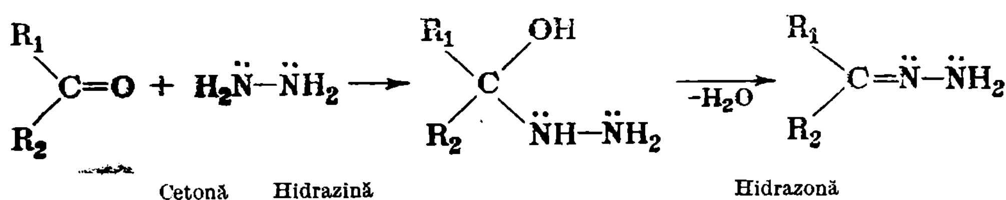


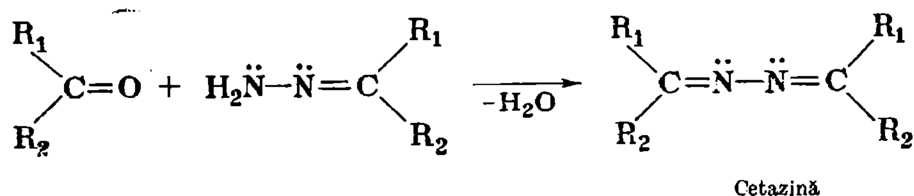
Prin încălzire cu un acid diluat, oximele sînt scindate în hidroxilamină și aldehida sau cetona inițială.

d. *Hidrazina*, H_2N-NH_2, reacționează cu aldehidele și cetonele dînd ca produse de reacție, *hidrazone*, cînd numai o grupă $-NH_2$ din hidrazină reacționează cu o moleculă de compus carbonilic, și *azine*, cînd hidrazina reacționează cu două molecule de compus carbonilic:





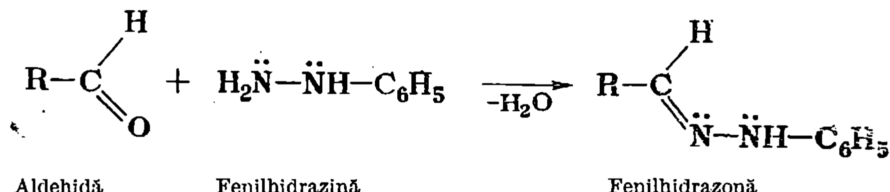




Cetazinele se formează mai greu decît aldazinele; de aceea reacția se oprește de obicei la formarea hidrazonei.

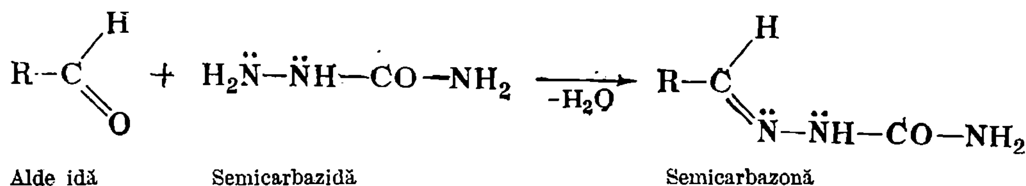
Hidrazonele, ca și azinele, sînt substanțe cristalizate. Prin încălzire cu un acid mineral se produce o hidroliză cu regenerarea compusului carbonilic inițial.

e. *Fenilhidrazina*, $H_2N-NH-C_6H_5$, derivatul hidrazinei, reacționează la fel cu combinațiile carbonilice, dînd *fenilhidrazone* :



Acestea sînt substanțe cristalizate, care, prin hidroliză cu un acid mineral, regenerează compusul carbonilic inițial.

f. *Semicarbazida*, $H_2\ddot{N}-\ddot{N}H-CO-NH_2$, formează cu compuși carbonilici combinații greu solubile, *semicarbazone* :



Produsele de condensare ale combinațiilor carbonilice cu hidroxilamina, hidrazina, fenilhidrazina și semicarbazida fiind substanțe cristaline, cu puncte de topire caracteristice, folosesc de multe ori la identificarea combinațiilor carbonilice.

Reacțiile de condensare sînt reacții între combinații carbonilice și diferiți reactanți în urma cărora se creează o nouă legătură C–C.

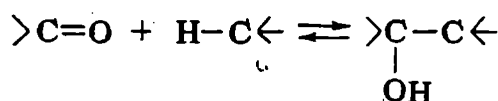
Legătura C–C poate fi creată fie printr-o reacție de adiție, fie printr-o reacție de substituție, respectiv de eliminare, între combinația carbonilică — *componenta carbonilică* — și reactant — *componenta metilenică.*

Poate avea rol de componentă metilenică o combinație organică conținînd grupe CH_3, CH_2 și CH, în care atomii de hidrogen au reactivitatea mărită prin vecinătatea unor grupe reactivante. Exemple de grupe reactivante pentru un atom de hidrogen din poziția α sînt : CO, COOH, CN și NO_2.

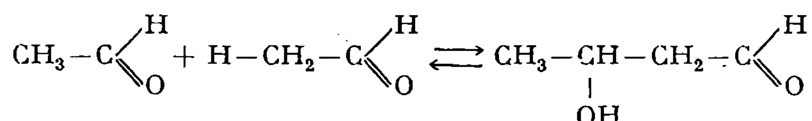
1. *Condensările aldolice* (*aldolizările*) se produc între două molecule de combinații carbonilice.

Aldehidele și cetonele avînd o grupă CO în moleculă, ele înseși pot avea rol de componentă metilenică. Ca urmare, se pot produce condensări între aldehide (identice sau diferite), între aldehide și cetone, cum și între cetone. O moleculă fiind purtătoarea grupei $>$CO, este componenta carbonilică, iar cealaltă moleculă fiind purtătoarea grupei CH_3, CH_2 sau CH, activată prin vecinătatea grupei CO, este componenta metilenică. (Grupa cetonică are o acțiune activantă mai puternică asupra atomului de hidrogen din poziția α decît grupa aldehidică.)

Atomul de hidrogen „activat" al componentei carbonilice se adiţionează la atomul de oxigen al componentei metilenice; concomitent se formează o nouă legătură C—C:



În modul acesta se poate dimeriza, de exemplu, acetaldehida:

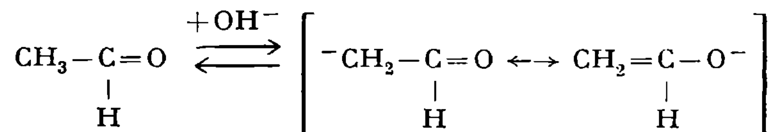


Produsul rezultat conţine o grupă aldehidică şi o grupă alcoolică, adică este o hidroxi-aldehidă (şi anume β-hidroxi-*n*-butiraldehidă) sau un *aldol* (denumire derivată de la *ald*ehid-alco*ol* şi care reflectă caracterul dublu funcţional al acestor combinaţii).

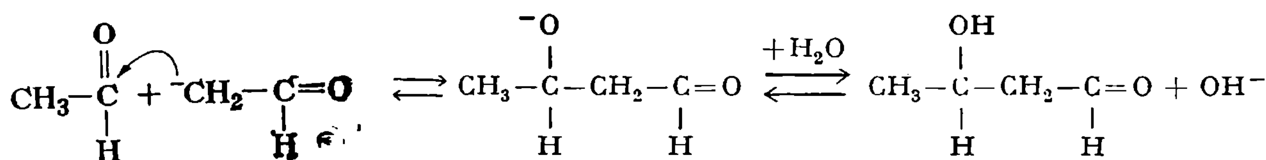
Reacţiile sînt catalizate de baze sau acizi (soluţii diluate de hidroxizi alcalini, carbonaţi alcalini, cianuri alcaline, acid clorhidric etc.). Ele sînt reversibile.

Condensările aldolice se produc după următorul mecanism:

În *mediu bazic*, aldehidele care conţin atomi de hidrogen în poziţia α faţă de grupa carbonil trec într-un carbanion stabilizat:



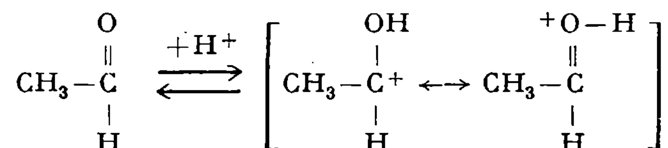
care poate ataca atomul de carbon al carbonilului unei alte molecule de aldehidă, formînd în final un aldol:



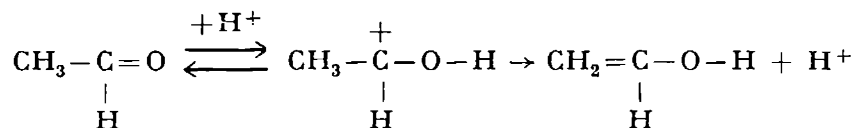
Faptul că se elimină OH^- dovedeşte că reacţia este catalizată de baze.

În *mediu acid*, catalizatorul acţionează atît asupra componentei carbonilice cît şi asupra celei metilenice.

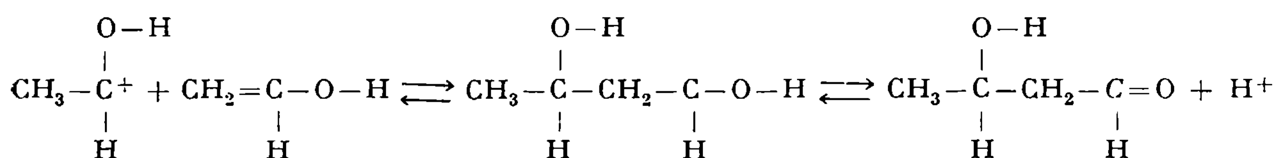
În prima etapă a reacţiei, componenta carbonilică adiţionează un proton formînd un carbocation:



iar componenta metilenică, sub influența acidului, trece într-un enol :

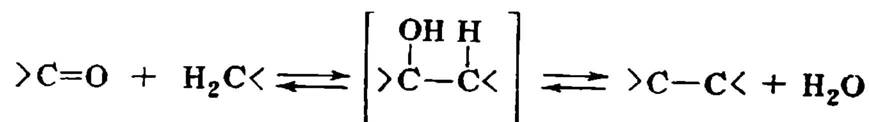


În a doua etapă a reacției, forma enolică reacționează cu carbocationul în modul următor :

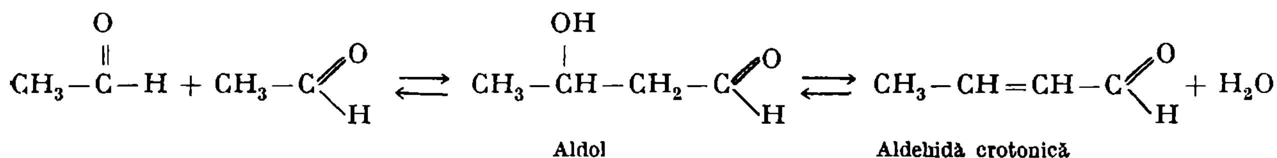


Faptul că se elimină H^+ dovedește că reacția este catalizată de acizi.

Aldolizările în mediu acid se produc mai rar decît cele în mediu bazic, întrucît în mediu acid are loc de obicei eliminarea unei molecule de apă din molecula aldolului. Tot așa, condiții mai energice de reacție (bază mai concentrată sau temperatură mai ridicată) cauzează de asemenea eliminarea unei molecule de apă din aldol cu formarea unei aldehide (sau cetone) nesaturate :

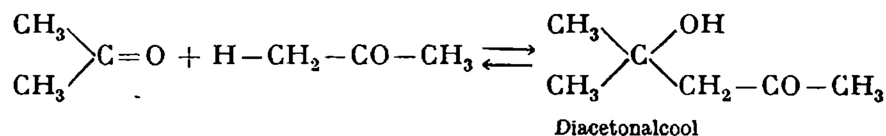


În acest mod, din două molecule de acetaldehidă rezultă o moleculă de *aldehidă crotonică* :

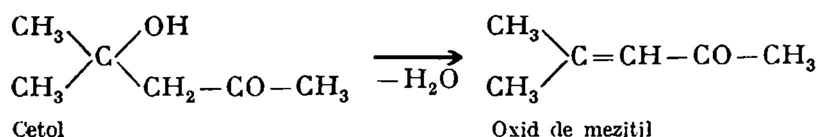


de unde și numele de *condensare crotonică* dat acestui tip de reacție.

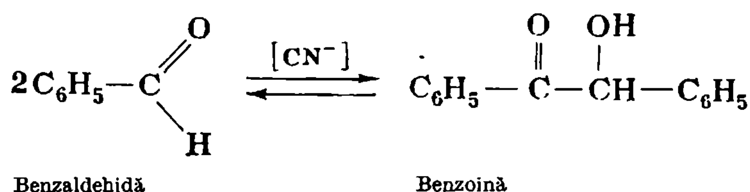
Prin dimerizarea acetonei rezultă, în mod similar, ca produs de condensare aldolică, un *cetol*, și anume diacetonalcoolul :



care, prin încălzire (cu urme de acid), dă ca produs de condensare crotonică o cetonă nesaturată, anume oxidul de mezitil :

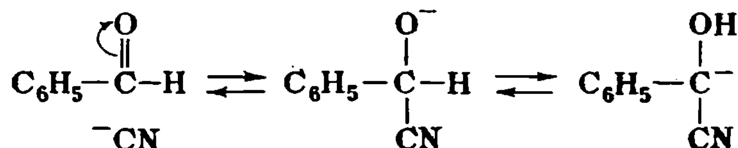


2. *Condensarea benzoică* este o reacţie caracteristică aldehidelor aromatice. În soluţie alcoolică, în prezenţă de ioni CN^-, se produce condensarea a două molecule de benzaldehidă cu formarea unei hidroxi-cetone, *benzoina* :

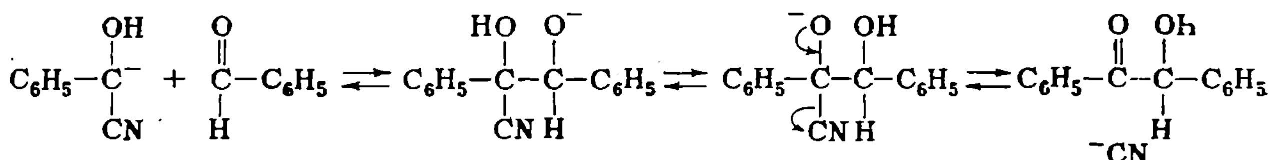


Reacţia este reversibilă.

Condensarea benzoică este o reacţie de adiţie a unui carbanion :

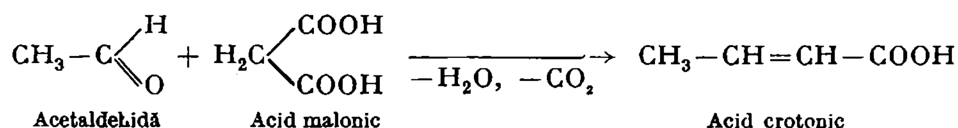


la o moleculă de aldehidă aromatică:

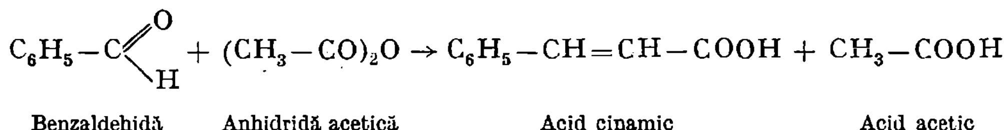


Eliminarea ionului CN^- dovedeşte rolul lui de catalizator al reacţiei de condensare benzoică.

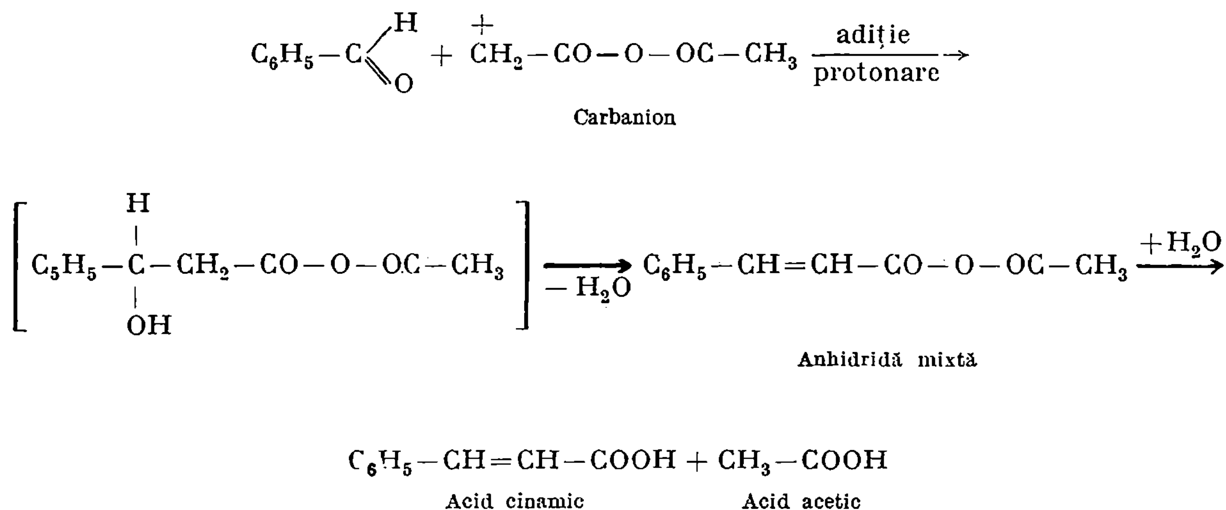
3. *Condensarea aldehidelor alifatice cu acidul malonic* se efectuează în condiţii blînde de reacţie, folosind amine secundare sau terţiare drept catalizator. În modul acesta, din acetaldehidă şi acid malonic rezultă acidul crotonic :



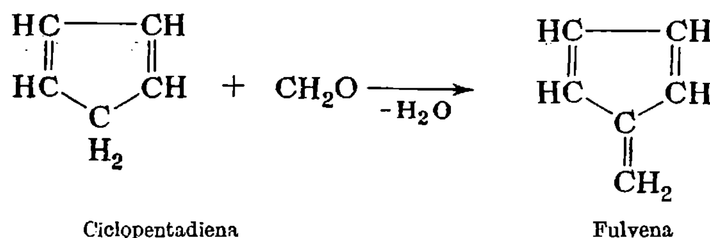
4. *Condensarea aldehidelor aromatice cu anhidride acide* (*reacția Perkin*) este asemănătoare condensărilor aldolice; ea reprezintă sinteza acizilor α,β-nesaturați din aldehide aromatice și anhidridele unor acizi alifatici, în prezența sării alcaline a acidului respectiv. Astfel, din benzaldehida și anhidrida acetică (și acetat de sodiu) se ajunge, în final, la acid fenilacrilic, $C_6H_5-CH=CH-COOH$ (acid cinamic), și acid acetic, CH_3COOH:



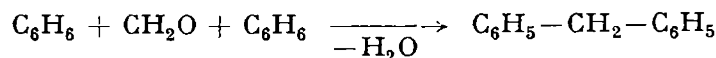
Se consideră că reacția se produce după următorul mecanism: În soluția de anhidridă acetică, ionul acetat poate smulge un atom de hidrogen în poziția α față de funcția anhidridă, formînd un carbanion, care se adiționează grupei carbonil din aldehidă. Produsul, după protonare, formează un compus intermediar care se deshidratează în prezența anhidridei acetice; anhidrida mixtă astfel rezultată, formează cu apa acizii cinamic și acetic:



5. *Condensările combinațiilor carbonilice cu hidrocarburi care conțin atomi de hidrogen reactivi* se produc după schema aldolică, respectiv crotonică. Astfel, din condensarea ciclopentadienei cu aldehide și cetone, prin cataliză bazică (prezența de hidroxizi sau alcoxizi alcalini), rezultă fulvene, ca de exemplu:

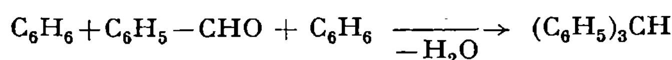


Tot așa, din condensarea formaldehidei și benzen, prin cataliză acidă (prezență de acid sulfuric) rezultă difenilmetanul :



$$C_6H_6 + CH_2O + C_6H_6 \xrightarrow[-H_2O]{} C_6H_5-CH_2-C_6H_5$$

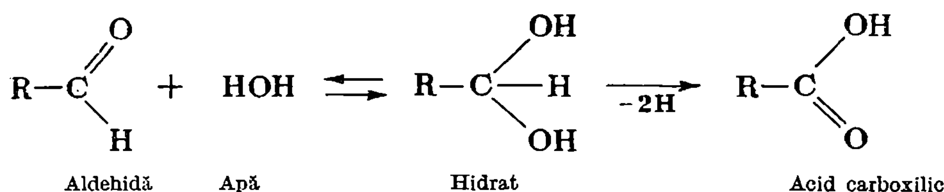
după cum prin condensarea benzaldehidei și benzen rezultă trifenilmetanul :



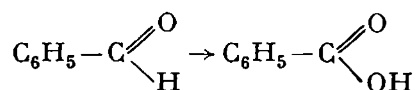
$$C_6H_6+C_6H_5-CHO + C_6H_6 \xrightarrow[-H_2O]{} (C_6H_5)_3CH$$

Oxidarea este o reacție specifică a aldehidelor. Acestea sînt foarte sensibile la oxidare.

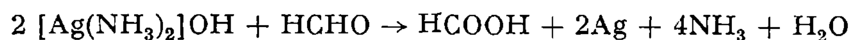
Procesul se poate conduce fie în soluție apoasă, sub influența unor agenți de oxidare (amestec sulfo-cromic, permanganat de potasiu etc.), fie direct cu oxigenul din aer. Sub influența unor agenți de oxidare, în soluție apoasă, oxidarea aldehidelor se produce printr-o dehidrogenare. O moleculă de apă se adiționează la molecula de aldehidă și se formează un hidrat, din care oxidantul scoate doi atomi de hidrogen; substanța rezultată este un acid carboxilic :



În modul acesta, de exemplu, benzaldehida trece în acid benzoic :

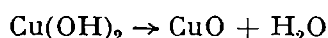


Fiind atît de ușor oxidabile, aldehidele sînt reducători puternici. Ele reduc sărurile de argint, aur etc., pînă la metalele respective :



$$2\,[Ag(NH_3)_2]OH + HCHO \rightarrow HCOOH + 2Ag + 4NH_3 + H_2O$$

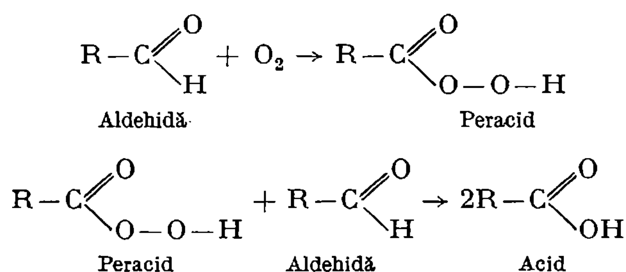
sau soluția Fehling pînă la oxid cupros :



$$Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$$

Aceste reacții sînt foarte sensibile; de aceea sînt folosite ca reacții de recunoaștere.

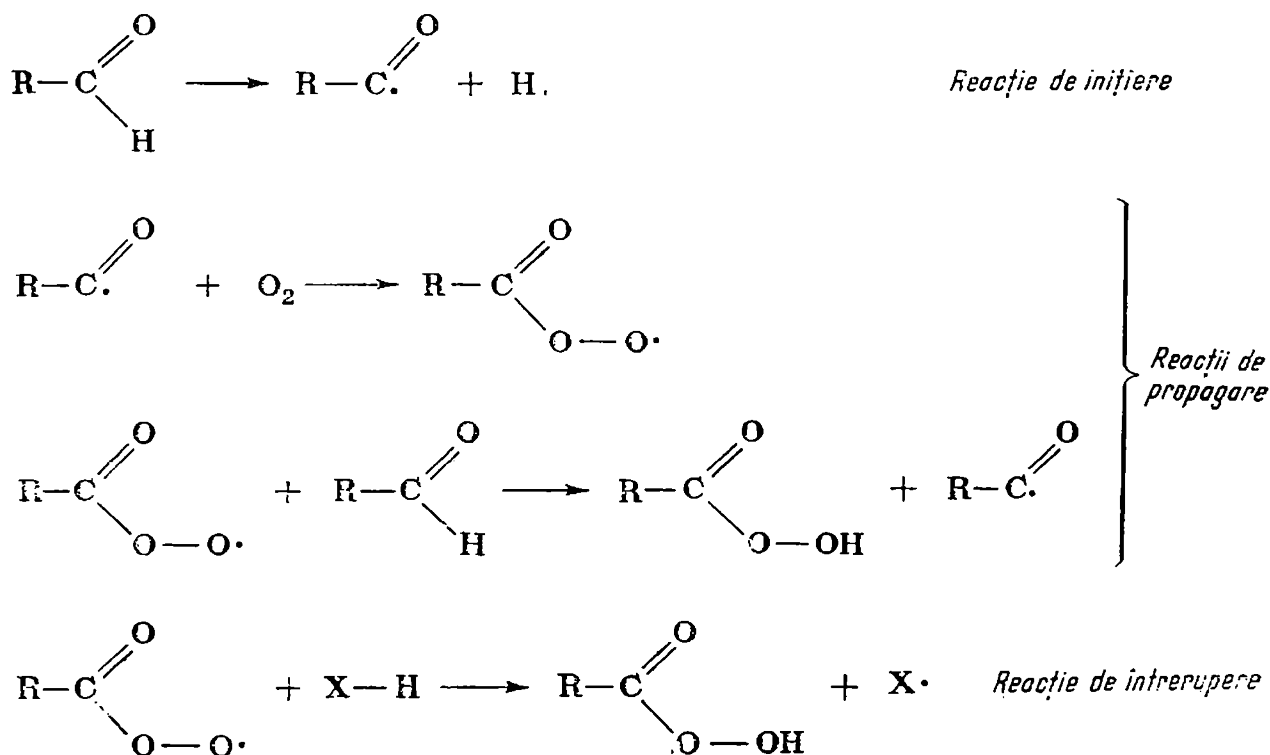
Oxidarea aldehidelor direct cu oxigenul din aer (autoxidarea) se explică prin formarea unor compuşi intermediari ce conţin în moleculă doi atomi de oxigen introduşi în legătura C—H a grupei aldehidice, adică a unor *peracizi*, care cedează o parte din oxigen unei molecule de aldehidă nereacţionată şi se transformă în acid : :



În cazul peracizilor alifatici, pentru oxidarea moleculei de aldehidă este necesară prezenţa unui catalizator (apă sau sare metalică). Peracizii aromatici fiind mai reactivi, reacţionează direct cu aldehidele.

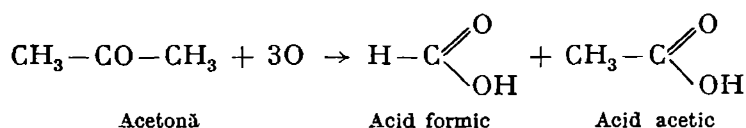
Cercetările moderne au arătat că autoxidarea aldehidelor este o reacţie înlănţuită. Ea poate fi iniţiată de lumină (reacţie fotochimică) şi se propagă prin intermediul unor radicali liberi.

Ca în orice reacţie înlănţuită, procesul decurge prin următoarele etape :



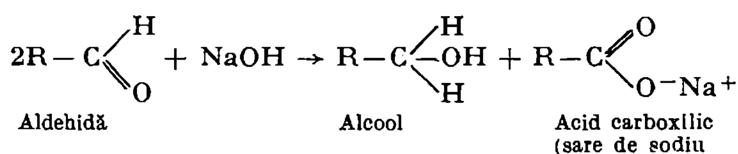
(Întreruperea lanţului de reacţie se produce cînd este prezentă o moleculă de substanţă X—H ce poate ceda uşor un atom de hidrogen.)

Cetonele se comportă deosebit la oxidare. Agenții oxidanți ai aldehidelor, cum sînt oxigenul din aer, sărurile de argint etc., nu reacționează asupra lor. În cazul agenților de oxidare mai energici, de exemplu permanganatul de potasiu, molecula de cetonă este ruptă în dreptul atomului de carbon al grupei carbonil. Se obțin fie două molecule de acid, fie o moleculă de acid și una de cetonă, a căror sumă de atomi de carbon este egală cu numărul de atomi de carbon ai cetonei inițiale. De exemplu, prin oxidarea acetonei (care conține trei atomi de carbon în moleculă) se obține o moleculă de acid formic (care conține un atom de carbon în moleculă) și o moleculă de acid acetic (care are doi atomi de carbon în moleculă) :



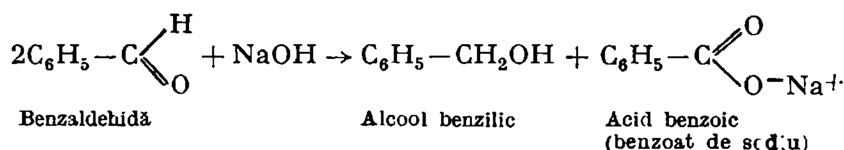
Ținînd seama că ruperea se poate face de fiecare parte a grupei carbonil, înseamnă că prin oxidarea unei cetone pot rezulta uneori patru acizi (sau acizi și cetone).

Reacția Cannizzaro este dată de aldehidele care nu au un atom de hidrogen activ în poziția α față de grupa carbonil, și deci nu pot forma un aldol. În mediu alcalin, asemenea aldehide suferă *o reacție de disproporționare* : o moleculă de aldehidă este oxidată la acid carboxilic (respectiv sarea alcalină), pe cînd altă moleculă este redusă la alcool :



Reacția este conoscută în chimie sub numele de *reacția Cannizzaro*, după numele descoperitorului ei.

Dau aceste reacții mai ales aldehidele aromatice :



Reacția constă dintr-o adiție (rapidă și reversibilă) a ionului ^-OH la molecula de aldehidă, ceea ce permite transferul atomului de hidrogen legat de carbonul grupei carbonil, la a doua

moleculă de aldehidă; rezultă un acid şi un ion alcoxi, între care se produce un schimb de hidrogen cu formarea unui sistem mai stabil: un anion acid şi un alcool:

$$C_6H_5-\underset{H}{\overset{HO^-}{C}}=O \rightleftharpoons C_6H_5-\underset{H}{\overset{HO}{C}}-O^- + \overset{O}{\overset{\|}{C}}(H)-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-\overset{OH}{C}=O+H-\underset{H}{\overset{O^-}{C}}-C_6H_5$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_5-\overset{O^-}{C}=O+H-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-C_6H_5$$

Aldehidele alifatice, cu excepţia formaldehidei şi a aldehidelor care conţin grupa carbonil legată de un atom de carbon terţiar, cum este trimetilacetaldehida, $(CH_3)_3C-CHO$, nu dau reacţia Cannizzaro.

Folosind, însă, drept agent de condensare alcoxid de aluminiu, *Tişcenko* (1906) a realizat disproporţionarea catalitică şi a aldehidelor alifatice. Lucrînd în mediu anhidru, din alcool şi acid carboxilic se formează esterul respectiv:

$$\underset{\text{Aldehidă}}{2R-C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown O\end{matrix}} \xrightarrow{Al(OC_2H_5)_3} \underset{\text{Ester}}{R-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown OR\end{matrix}}$$

În modul acesta se obţine, de exemplu, acetatul de etil din acetaldehidă:

$$2CH_3-CHO \xrightarrow{Al(OC_2H_5)_3} CH_3-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O-C_2H_5\end{matrix}$$

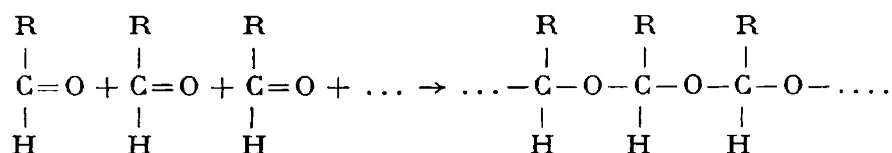
Polimerizarea aldehidelor duce la formare de compuşi de tip (A_n), în care legătura între monomeri se face prin legături C—O.

După gradul de polimerizare, se deosebesc două tipuri de polimeri ai aldehidelor: *trimeri* şi *polimeri propriu-zişi*. De exemplu, acetaldehida poate trece în paraaldehidă, care are o masă moleculară de trei ori mai mare decît acetaldehida. Polimerizarea se produce prin desfacerea dublelor legături din grupele carbonil şi apoi legarea, prin valenţele libere, a trei molecule de acetaldehidă. Polimerul rezultat are o structură ciclică:

$$\begin{matrix} & CH_3 & & \\ & | & & \\ & CH & & \\ & \diagup\!\!\diagup & & \\ O & & O & \\ & & \| & \\ H_3C-CH & & CH-CH_3 & \\ \diagdown\!\!\diagdown & & & \\ O & & & \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & CH_3 & \\ & | & \\ & CH & \\ O & & O \\ | & & | \\ H_3C-HC & & CH-CH_3 \\ & O & \end{matrix}$$

Cînd aldehidele se polimerizează trimolecular, trimerii rezultați, avînd moleculele identice, au și constante fizice definite. Cînd aldehidele se polimerizează polimolecular, polimerii rezultați nu mai sînt unitari; ei au un grad de polimerizare variat și deci nu au constante fizice definite.

Polimerizarea propriu-zisă se produce diferit după condițiile de reacție. În principiu, însă, mecanismul polimerizării constă în activarea dublei legături a grupei carbonil, $\rangle C{=}O$, astfel încît se formează noi legături C—O între mai multe molecule de monomeri:



Dintre aldehide, cel mai ușor polimerizează aldehidele alifatice, mai ales formaldehida. Dintre aldehidele aromatice, polimerizează numai acelea care conțin grupa aldehidică legată de o catenă laterală a nucleului aromatic, ca de exemplu fenilacetaldehida, $C_6H_5-CH_2-CHO$.

Toate polimerizările sînt reacții catalitice (prin acizi și prin baze).

COMBINAȚII MONOCARBONILICE SATURATE MAI IMPORTANTE

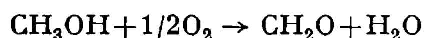
Metanalul, *formaldehida* sau *aldehida formică*, CH_2O, se poate prepara prin două procedee: oxidarea parțială a metanului sau oxidarea metanolului.

Procedeul de obținere a formaldehidei prin oxidarea metanului constă din: amestecarea metanului cu aer și preîncălzirea acestui amestec la 400°C, apoi amestecarea lui cu cantități mici de oxizi de azot (în vederea îmbunătățirii conversiei), trecerea amestecului într-un reactor tubular la 600°C, urmată de răcirea produsului la 200°C și absorbția formaldehidei rezultate, într-un turn de spălare. (Gazele nereacționate conținînd CH_4, CO, CO_2,O_2 și N_2 sînt recirculate.)

Soluția apoasă de formaldehidă este neutralizată cu lapte de var pentru îndepărtarea urmelor de acid formic și apoi distilată sub presiune. Distilatul este o soluție apoasă de circa 35% formaldehidă.

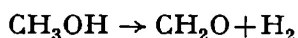
Schema acestui procedeu, aplicat și la noi în țară, este ilustrată în fig. 73.

În metoda industrială folosită în țările care nu au gaz metan, se folosește metanolul ca materie primă. Pe baza celor două reacții de formare a formaldehidei din metanol, anume prin oxidare:



$$CH_3OH+1/2O_2 \rightarrow CH_2O+H_2O$$

sau prin dehidrogenare:



$$CH_3OH \rightarrow CH_2O+H_2$$

s-au dezvoltat două procedee diferite de obținere a formaldehidei:

— procedeul de oxidare-dehidrogenare, bazat pe ambele reacții, care se desfășoară la 600—650°C, folosind drept catalizator rețele de argint;

— procedeul de oxidare, bazat numai pe reacția de oxidare a metanolului, care se desfășoară la 300—400°C, folosind drept catalizatori oxizi metalici. În fig. 74 se prezintă schema acestui din urmă procedeu.

Formaldehida este un gaz cu miros înţepător, caracteristic. Se lichefiază la −19°C. Este solubilă în apă. Fiind nestabilă, formaldehida este folosită în mod curent ca soluţie apoasă de 30—40%, cunoscută sub nume-

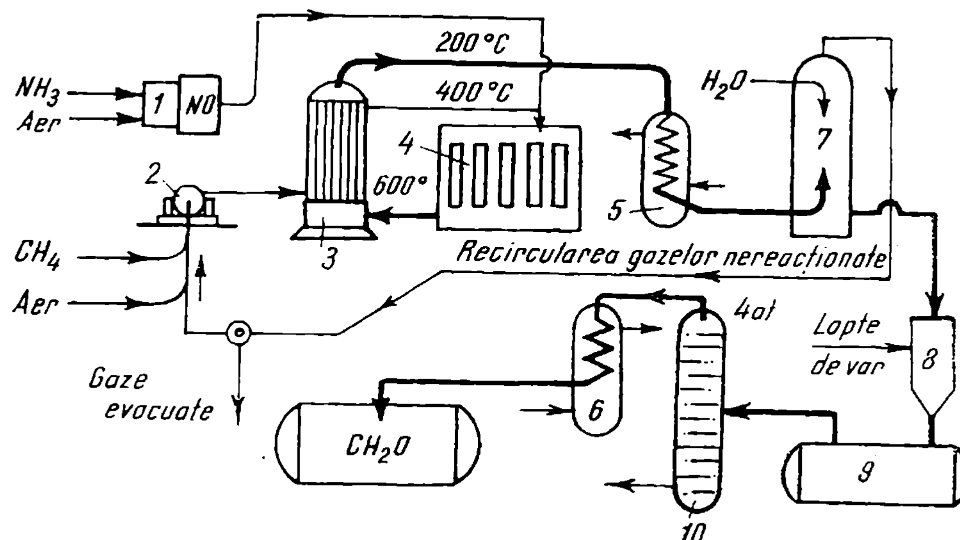


Fig. 73. — Schema procesului pentru producerea formaldehidei din metan :
1 — convertizor ; *2* — ventilator ; *3* — schimbător de căldură ; *4* — reactor cu tuburi de Si. Cr, Al ; *5, 6* — răcitoare ; *7* — turn de spălare ; *8* — vas de neutralizare ; *9* — stocarea soluţiei brute ; *10* — coloană de distilare.

le de *formol* sau *formalină*. Aceasta conţine, în afară de formaldehidă liberă, şi un hidrat, $CH_2(OH)_2$, în echilibru cu polimeri inferiori, hidrataţi,

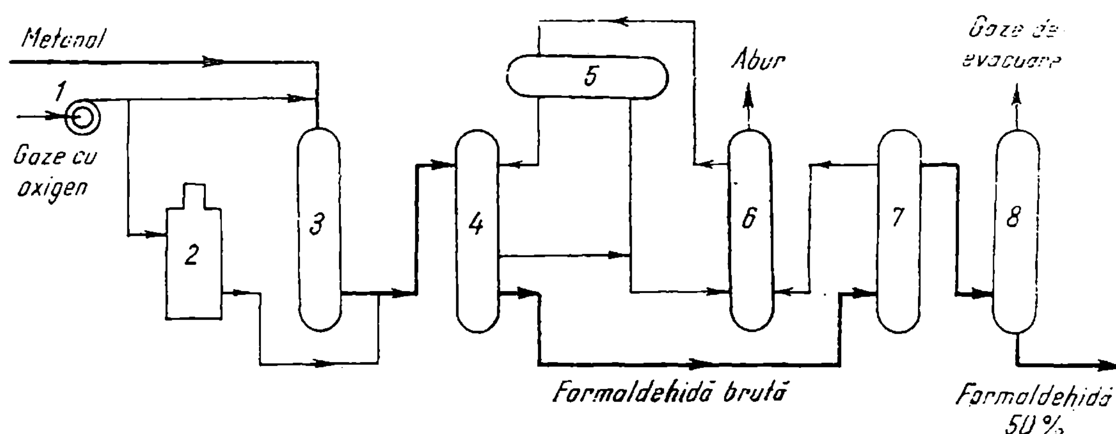
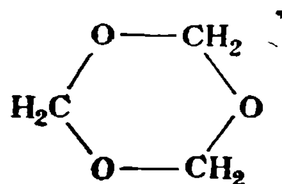


Fig. 74. — Schema procesului pentru producerea formaldehidei prin oxidarea metanolului cu gaze cu exces de oxigen (*Reichnold Chem. Inc.*) :
1 — compresor ; *2* — încălzitor pentru gaze ; *3* — vaporizator ; *4* — reactor ; *5* — rezervor pentru recirculare ; *6, 7* — schimbătoare de căldură ; *8* — coloană de absorbţie.

$HO-(CH_2O)_n-H$. Prin evaporarea formalinei în vid rămîne un reziduu alb, numit *paraformaldehidă*, a cărei compoziţie este $(CH_2O)_n \cdot H_2O$, în care n este cuprins între 10 şi 50.

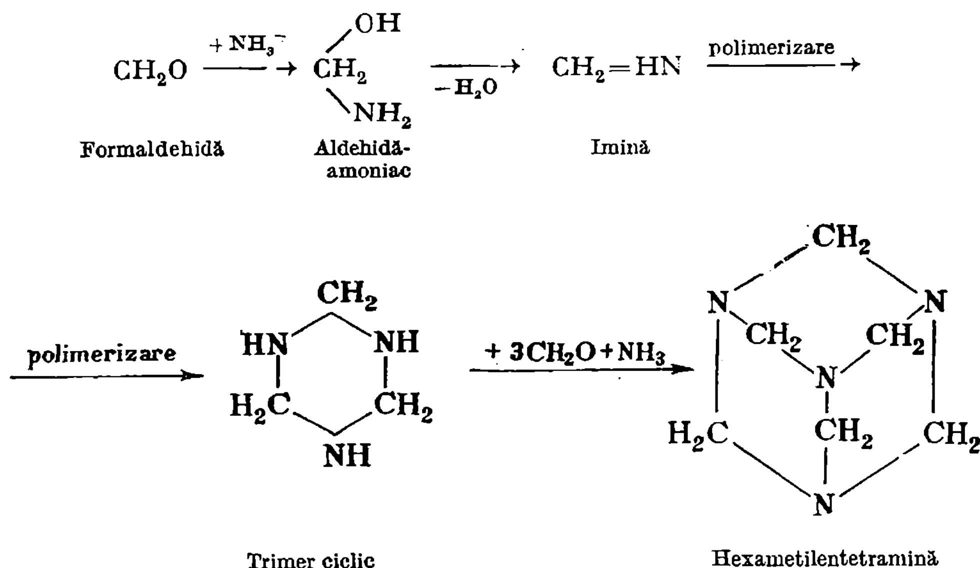
Din soluția de formalină se pot obține și alți polimeri. Astfel, dacă se adaugă în soluția de formalină hidroxizi alcalini sau acid sulfuric concentrat, se formează diferite *polioximetilene*, $(CH_2O)_n$, în care n este 50—100. Aceste polioximetilene sînt solide, în formă de pulbere și au proprietăți diferite după condițiile de preparare.

Prin încălzirea paraformaldehidei cu acid sulfuric, în sistem închis, rezultă *trioximetilena* sau *trioxanul*, $(CH_2O)_3$, o substanță cristalină, mirositoare, solubilă în apă, alcool și eter :



Trioxan

Dacă în soluția de formaldehidă se introduce un curent de amoniac, se obține *hexametilentetramina* (*A. M. Butlerov*, 1860). În prima etapă a reacției rezultă aldehida-amoniac care, eliminînd o moleculă de apă, formează compusul nestabil, *formaldimina*. Aceasta, prin polimerizare, conduce la un trimer, care reacționează apoi cu trei molecule de formaldehidă și una de amoniac și formează hexametilentetramina :



Hexametilentetramina este o substanță cristalină, solubilă în apă, folosită în medicină ca dezinfectant al căilor urinare (*urotropină*). În industria chimică se întrebuințează pentru fabricarea unor rășini sintetice (*bachelite*), ca accelerator la vulcanizarea cauciucului etc.

Formaldehida are numeroase întrebuințări. Din cauza puterii antiseptice este folosită ca agent de dezinfectare, pentru spălarea semințelor în vederea distrugerii ciupercilor parazite, la conservarea pieselor anatomice (întrucît formează cu proteine, produse de condesare insolubile în apă), pentru sterilizarea unor alimente etc. Formaldehida se mai întrebuințează la fabricarea rongalitei (produs important în industria textilă), în industria pielăriei, la fabricarea unor tananți de sinteză, a unor coloranți, la fabricarea oglinzilor de argint (ca reducător), în fotografie etc. Însă cea mai importantă folosire a formaldehidei este la fabricarea unor materiale plastice.

Materiale plastice pe bază de formaldehidă. Spre deosebire de macromoleculele rezultate prin polimerizarea produșilor etilenici, materialele plastice formate pe bază de formaldehidă sînt *produse de policondensare.* Ele se obțin prin eliminarea unor molecule de apă, de amoniac etc. între moleculele substanțelor inițiale; produsul intermediar rezultat se condesează mai departe, pînă cînd se formează macromolecule cu un grad înaintat de condensare. Condensarea are loc în prezența de catalizatori.

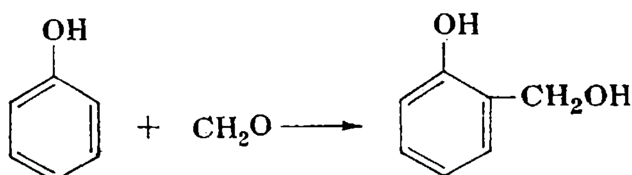
Dintre produșii de condesare a formaldehidei, cei mai importanți sînt : *fenoplastele*, rășini rezultate din fenoli și formaldehidă, și *aminoplastele*, rășini rezultate din uree, melamină, anilină, cazeină și formaldehidă.

Fenoplastele se mai numesc *bachelite* (după numele descoperitorului, *Baeckeland*, 1907). Ca fenoli se pot folosi : fenolul propriu-zis, cresolii, mai rar xilenolii și rezorcina. Proprietățile fenoplastelor depind de natura materiilor prime. Catalizatorul folosit poate fi o bază sau un acid. Natura mediului, cum și temperatura, influențează de asemenea proprietățile fenoplastei obținute.

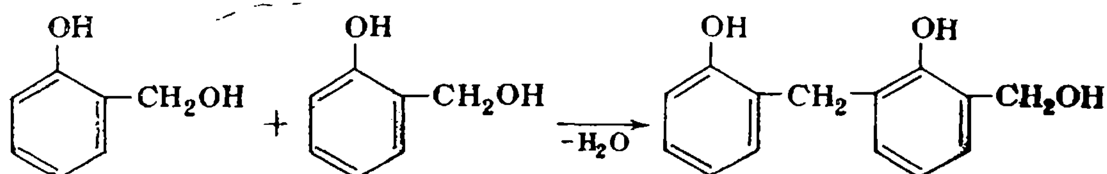
La procedeele cu catalizator bazic, amestecul de reactanți (formaldehida, sub formă de soluție 30—40%, și fenolul sau un omolog al său), în raport molar formaldehidă : fenol de 1 : 1,1 pînă la 1 :1,5, împreună cu catalizatorul (amoniac, hidroxid alcalin etc.) este încălzit în vas închis pînă la începerea reacției. Aceasta se desfășoară în trei etape.

În prima etapă, la circa 80°C, în vid, se obține un lichid vîscos care la răcire trece într-o masă sticloasă, galben-brună, ușor fuzibilă și solubilă în alcool, acetonă, fenol etc. Această rășină se numește *bachelita A* sau *rezol.*

Rezolul este alcătuit din macromoleeule cu grad de condensare redus. Acestea rezultă prin adiția formaldehidei la poziția *orto* sau *para* a fenolului :



şi condensarea grupelor metilol, $-CH_2OH$, cu hidrogenul din poziția *orto* sau *para* din unitatea fenolică :



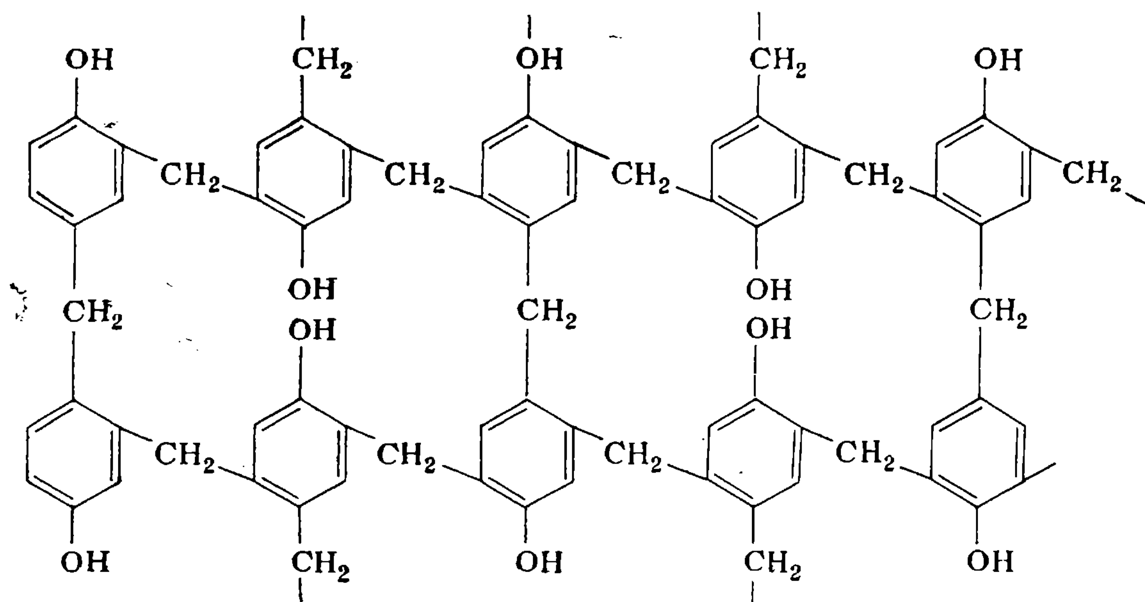
Această din urmă reacție fiind mai lentă decît prima, rezolul este alcătuit din macromolecule cu 3—6 unități strucurale fenolice, cum şi un număr mai mare de grupe metilol, $-CH_2OH$, nereacționate.

Prin prelucrarea rezolului la cald, — eventual cu substanțe de umplutură (rumeguş de lemn, azbest, celuloză etc.) şi pigmenți —, condensarea progresează şi se obține *bachelita B* sau *rezitolul*.

Rezitolul nu este solubil în dizolvanții bachelitei A, comportare datorită progresării legării unităților structurale fenolice prin punți metilenice.

Prin încălzirea rezitolului la 150°C, sub presiune, rezultă *bachelita C* sau *rezita*. Aceasta este insolubilă şi nu se mai poate prelucra pe cale mecanică şi termică. (Este o *duroplastă*.)

Proprietățile speciale ale rezitei (insolubilitatea, infuzibilitatea, rezistența față de agenți mecanici şi chimici etc.) sînt atribuite structurii tridimensionale a macromoleculelor :



Bachelitele sînt folosite drept material izolant în electrotehnică, cum şi pentru confecționarea diferitelor obiecte uzuale (cutii, ambalaje etc.).

Procedeele cu catalizator acid sînt în principiu similare cu cele care folosesc catalizator bazic. Lucrînd cu mic exces de fenol (raport molar formaldehidă : fenol de 1 :1,2), sub acţiunea catalitică a unui acid mineral (de obicei H_2SO_4), rezultă produse de condensare solubile şi fuzibile, numite *novolacuri*. Aceastea sînt plastice şi se pot prelucra uşor.

Deoarece cu catalizatori acizi, condensarea grupelor metilolice cu unităţile structurale fenolice se produce mai repede decît formarea metilolilor, produsele de condensare sînt liniare ; ele sînt formate din circa zece unităţi structurale fenolice.

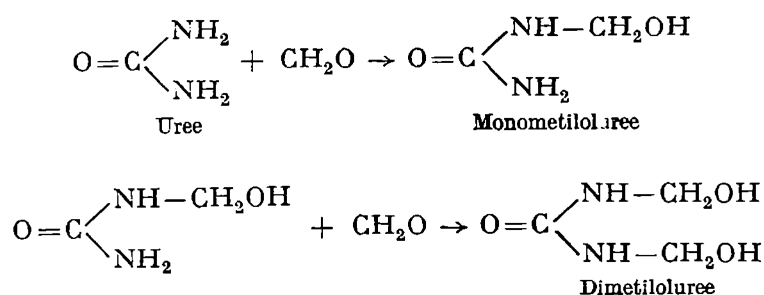
Novolacurile pot fi trecute, însă, în produse mai tari, prin încălzire cu hexametilentetramină (care furnizează formaldehidă şi amoniac, pentru reticularea moleculelor filiforme).

Novolacurile, ca şi rezolii, datorită solubilităţii lor în alcool, acetonă, diferiţi esteri şi uleiuri pentru vopsele sînt mult folosite în industria lacurilor şi vopselelor.

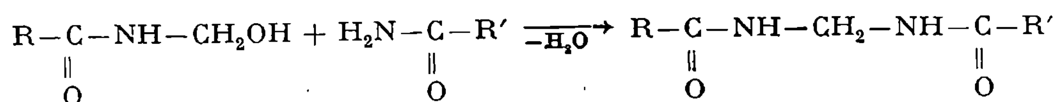
Unele produse de condensare fenol-formaldehidă sînt folosite din ce în ce mai mult drept răşini schimbătoare de ioni, şi anume drept *cationiţi*. Ele pot conţine grupe —OH fenolice, a căror aciditate este mărită de grupe carboxil, sulfonice, metilensulfonice etc. legate de nucleu. Asemenea schimbători de ioni sînt utilizaţi pentru dedurizarea apei (împreună cu anioniţi), la purificarea melasei, separarea lantanidelor etc.

Aminoplastele se aseamănă cu fenoplastele ; la încălzire nu sînt fuzibile, ca urmare a structurii pe care o au. De asemenea, au o bună rezistenţă mecanică şi nu sînt solubile în apă şi dizolvanţi.

R ă ş i n i l e d e u r e e se obţin prin condensarea ureei cu formaldehidă în mediu slab bazic (hidroxid de calciu sau amoniac). Reacţia începe chiar la temperatura obişnuită sau la o slabă încălzire, cînd se formează cele mai simple produse de condensare între uree şi formaldehidă :

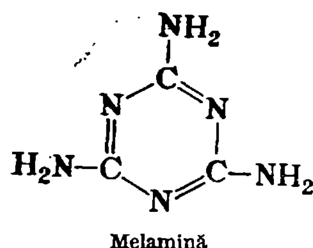


După raportul formaldehidă : uree se formează diferite metiloluree, ca produse intermediare de reacţie ; ele reacţionează cu alte grupe amino sau cu uree trecînd în produse de condensare de tipul :



La încălzire puternică, viscozitatea soluţiei creşte, ca urmare a formării produşilor de condensare din ce în ce mai mari. În cele din urmă se obţine o răşină solidă, care prin presare la cald capătă o structură tridimensională asemănătoare rezitei şi devine insolubilă şi infuzibilă (duroplastă). Asemenea răşini se pot prelucra uşor; de aceea se întrebuinţează ca răşini de presare sau de laminare etc. În stare nepresată se dizolvă în apă; soluţiile se pot folosi la impregnarea ţesăturilor textile, pentru a micşora şifonarea lor. De asemenea se mai pot folosi ca liant pentru fabricarea dopurilor din deşeuri de plută (la care se mai adaugă şi un agent de întărire). Cleiul cunoscut sub numele de *kaurit*, este folosit ca adeziv la fabricarea placajelor de lemn.

Răşinile de melamină se obţin prin condensarea melaminei cu formaldehidă. Melamina este un compus care se obţine din cianamidă de calciu, prin încălzire la temperatură şi presiune înaltă în prezenţă de amoniac.



Melamină

Condensarea melaminei cu formaldehidă se face la cele trei grupe NH_2. Produsele intermediare formate reacţionează apoi între ele şi elimină molecule de apă. Pe măsura condensării, soluţia devine din ce în ce mai vîscoasă, pînă cînd ia aspectul unui gel; prin solidificare, produsul devine sticlos.

După presare, răşina este insolubilă şi infuzibilă. În general i se mai adaugă materiale de umplutură (făină de lemn sau celuloză).

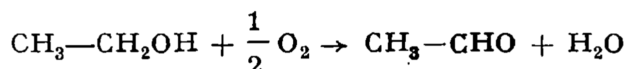
Răşinile de melamină au utilizări asemănătoare răşinilor de uree.

Răşinile de cazeină sînt cunoscute sub numele de *galalit*. Pentru fabricarea galalitului, cazeina este frămîntată cu apă, în malaxoare, pînă cînd se transformă într-o masă omogenă, care apoi se prelucrează prin presare. Obiectele obţinute prin presare sînt cufundate într-o soluţie de 5 % formaldehidă; se produce, de la exterior spre interior, o reacţie de condensare între formaldehidă şi cazeină. Produsul de condensare este insolubil şi infuzibil.

Galalitul este folosit la confecţionarea nasturilor, cataramelor, mînerelor de genţi şi a diferitelor obiecte.

Unele aminoplaste, cum sînt cele cu uree sau cu o diamină, pot fi folosite de asemenea ca răşini schimbătoare de ioni, dar drept *anioniţi*; grupele active sînt grupele amino, $—NH_2$.

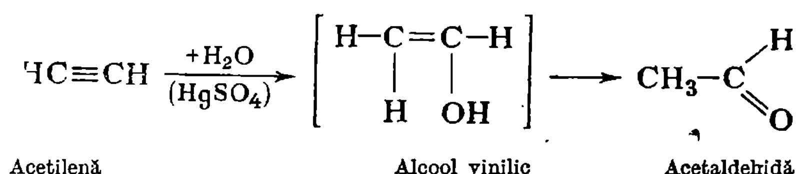
Etanalul, *acetaldehida* sau *aldehida acetică*, CH_3-CHO, se prepară prin diferite metode, de exemplu prin oxidarea etanolului (cu bicromat de potasiu și acid sulfuric, sau cu aer la 550°C, pe catalizator de Ag) :



$$CH_3-CH_2OH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3-CHO + H_2O$$

În laborator, un procedeu obișnuit este depolimerizarea paraaldehidei, prin încălzire în prezență de acid sulfuric.

În industrie, acetaldehida se poate prepara prin hidratarea catalitică a acetilenei (*reacția Kucerov*) :

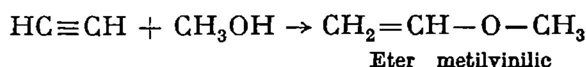


Acetilena și apa reacționează între ele, în prezența catalizatorului sulfat de mercur, la temperatura de 80—100°C și presiune de 1,3 ata. Produsul de reacție este un amestec de acetaldehidă, acid acetic, crotonaldehidă, bioxid de carbon, acetilenă nereacționată și rășini, din care se separă, ca fiind valoroși, acetaldehida, crotonaldehida și acetilena (prin răciri succesive la 85, 60 și 40°C). Procesul este arătat schematic în fig. 75.

În țara noastră funcționează o instalație de obținere a acetaldehidei prin hidratarea acetilenei, la Uzinele chimice Rîșnov, iar una de mare capacitate, la Combinatul chimic Craiova.

După un alt procedeu, relativ nou și încă mai puțin aplicat industrial, acetaldehida se obține din acetilenă prin intermediul eterului metilvinilic. Procesul se realizează în două etape :

— obținerea eterului metilvinilic din acetilenă și metanol :

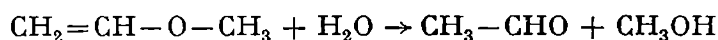


$$HC\equiv CH + CH_3OH \rightarrow CH_2=CH-O-CH_3$$

Eter metilvinilic

reacție realizată la 160°C și 16 ata, în prezența unor cantități mici de hidroxid de potasiu dizolvat în metanol, drept catalizator ;

— hidroliza eterului metilvinilic, cu obținere de acetaldehidă și metanol :



$$CH_2=CH-O-CH_3 + H_2O \rightarrow CH_3-CHO + CH_3OH$$

reacție realizată la 80—100°C și 1—2 ata, în prezența unor mici cantități de acid sulfuric sau fosforic, drept catalizator.

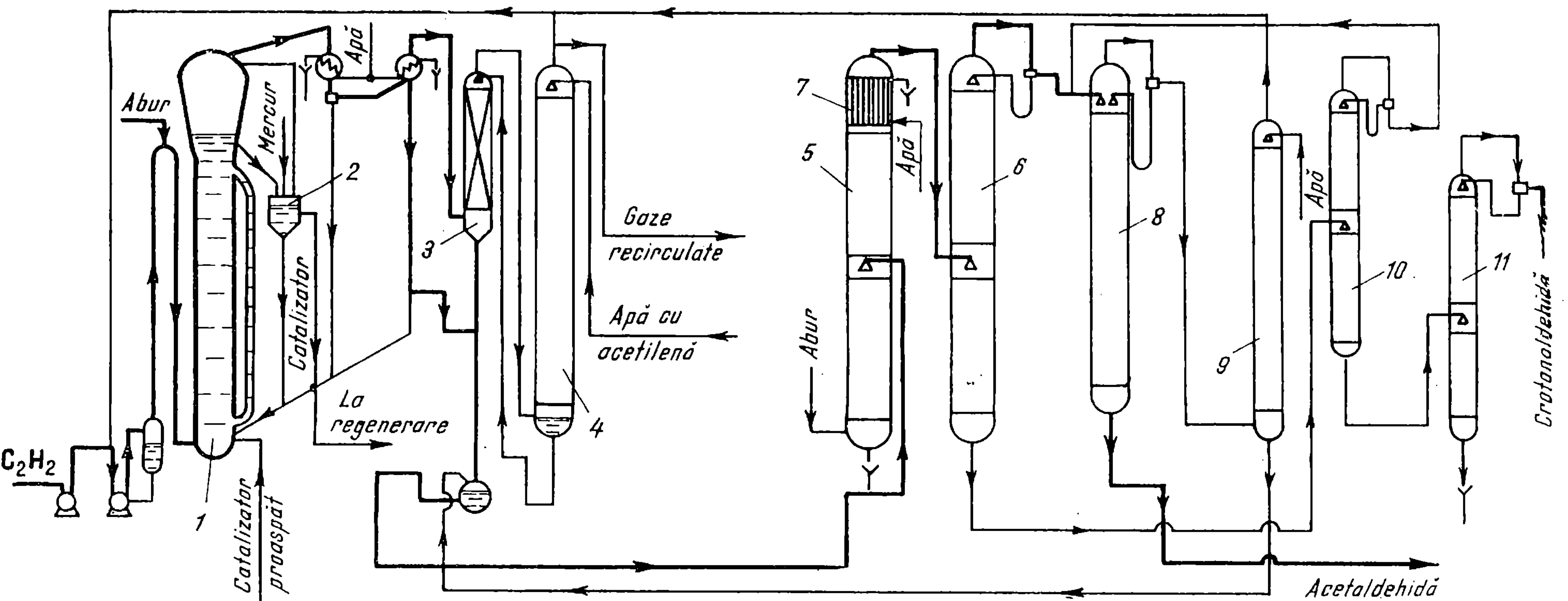
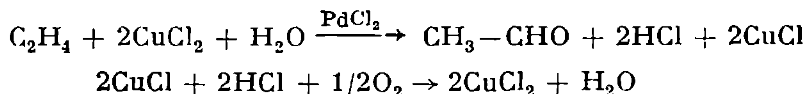


Fig. 75. — Schema procesului de obținere a acetaldehidei prin hidratarea acetilenei :

1 — reactor; *2* — vas separator; *3* — răcitor direct; *4* — coloană de absorbție; *5, 6* — coloane de distilare; *7* — condensator de reflux; *8* — coloană de degazare; *9* — coloană de spălare; *10, 11* — coloane de distilare.

Schema procesului pentru producerea acetaldehidei prin oxidarea etilenei este arătată în fig. 76.

Acetaldehida se poate obține și prin oxidarea etilenei cu oxigen, sau cu aer. Catalizatorul este o soluție de clorură de cupru conținînd cantități mici de clorură de paladiu :



$$C_2H_4 + 2CuCl_2 + H_2O \xrightarrow{PdCl_2} CH_3{-}CHO + 2HCl + 2CuCl$$

$$2CuCl + 2HCl + 1/2O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

Acetaldehida este un lichid cu miros caracteristic, care fierbe la 20,8°C. Este miscibilă cu apa în orice proporție. Prin oxidare trece în acid acetic, reacție folosită pentru prepararea industrială a acestui produs. Prin hidrogenarea acetaldehidei se fabrică etanol.

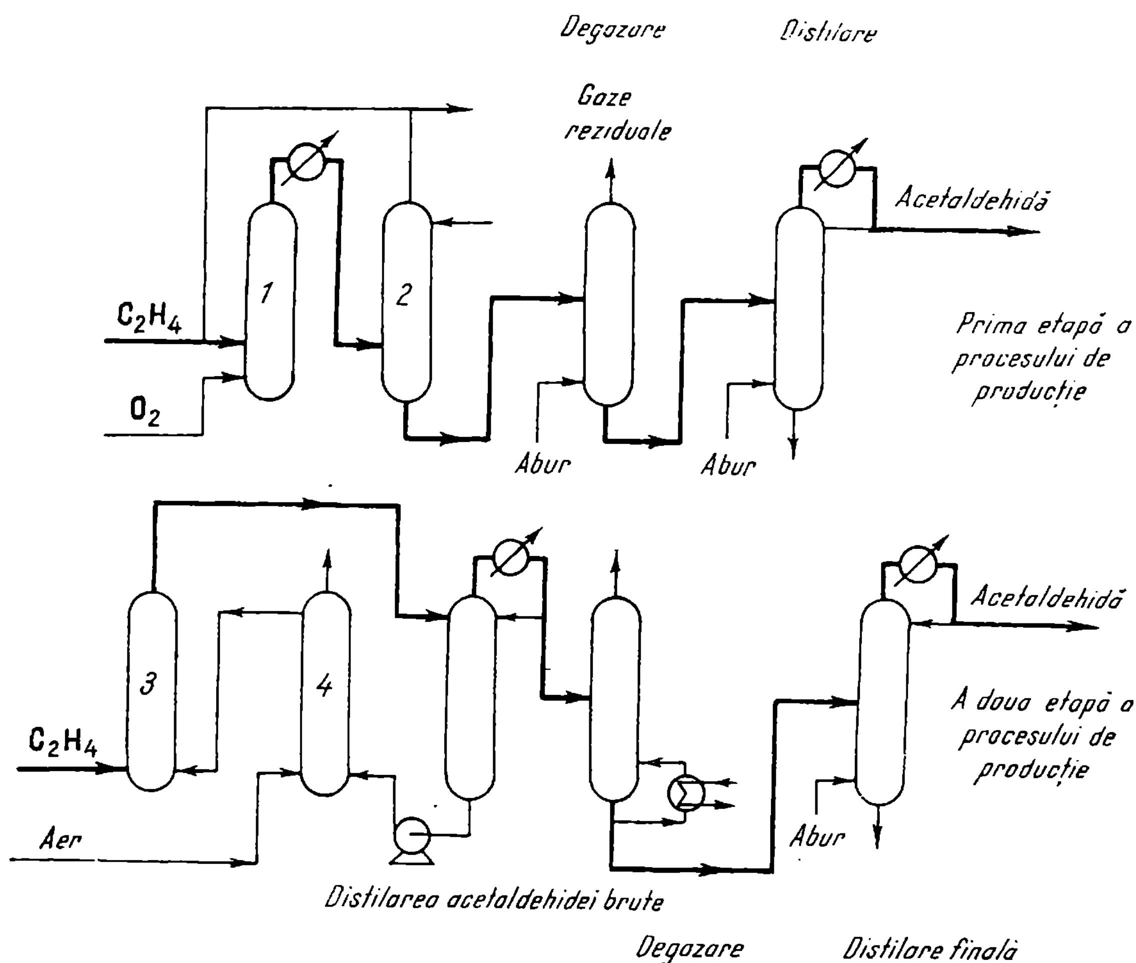


Fig. 76. — Schema procesului de obținere a acetaldehidei prin oxidarea etilenei (*Hoechst-Uhde Co.*) :

1, 3 — reactoare; *2* — coloană de condensare; *4* — coloană de oxidare.

Acetaldehida răcită la 5°C, în prezența unor săruri (acetat de sodiu, clorură de zinc) sau acizi (acid clorhidric, acid sulfuric), se polimerizează, trecînd în *paracetaldehidă* sau paraldehida trimerului ciclic. Această poli-

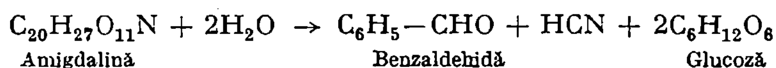
merizare este reversibilă; prin distilare în prezența unor mici cantități de acid se reface acetaldehida.

Paraldehida este un lichid incolor, care fierbe la 124°C și se solidifică la 10°C; este foarte puțin solubilă în apă. Paraldehida este forma sub care se transportă de obicei acetaldehida.

Metaldehida, produsul obținut prin polimerizare sub 0°C, este un tetramer, o substanță macromoleculară cristalină, insolubilă în apă, solubilă în alcool și eter. Este combustibilă; de aceea se folosește sub formă solidă pentru ars în locul spirtului denaturat.

Paraldehida și metaldehida nu dau reacțiile caracteristice ale acetaldehidei; aceasta înseamnă că, în moleculele lor, grupa—CHO a aldehidelor nu este liberă. Acest fapt, cum și constatarea că paraldehida și metaldehida regenerează cu ușurință acetaldehida, dovedesc că formarea polimerilor nu se produce prin atomii de carbon, legăturile C—C fiind destul de rezistente, ci prin atomii de oxigen.

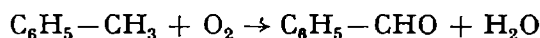
Benzaldehida sau *aldehida benzoică*, $C_6H_5—CHO$, este cea mai simplă și cea mai importantă aldehidă aromatică. Se găsește răspîndită în natură, sub formă combinată, în sîmburii multor fructe, de exemplu de prune, piersici și, mai ales, de migdale amare. Compusul care se găsește în natură este amigdalina, o glucozidă (v. „*Hidrații de carbon*") care se hidrolizează cu ușurință, fie prin încălzire cu acizi diluați, fie sub influența unor enzime din plante; rezultă benzaldehidă, acid cianhidric și glucoză:



$$\underset{\text{Amigdalină}}{C_{20}H_{27}O_{11}N} + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{Benzaldehidă}}{C_6H_5-CHO} + HCN + \underset{\text{Glucoză}}{2C_6H_{12}O_6}$$

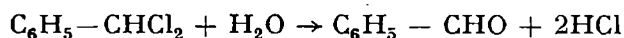
Benzaldehida pusă în libertate produce mirosul caracteristic de migdale amare pe care îl au sîmburii de fructe. (Prezența acidului cianhidric cauzează toxicitatea pe care o au mai ales sîmburii de migdale amare.)

În laborator și în industrie, benzaldehida se prepară prin oxidarea catalitică a toluenului:



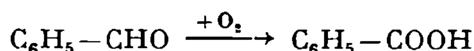
$$C_6H_5-CH_3 + O_2 \rightarrow C_6H_5-CHO + H_2O$$

sau prin hidroliza clorurii de benziliden:



$$C_6H_5-CHCl_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5 - CHO + 2HCl$$

Benzaldehida este un lichid uleios, cu densitatea 1,05, incolor, cu miros caracteristic; fierbe la 179,5°C. Este puțin solubilă în apă, dar foarte solubilă în alcool și eter. Prin oxidare în aer se transformă în acid benzoic:



$$C_6H_5-CHO \xrightarrow{+O_2} C_6H_5-COOH$$

Această reacție se produce printr-o etapă intermediară, și anume prin formarea *acidului perbenzoic*, care este foarte nestabil; el se descompune cu ușurință punînd în libertate oxigen în stare activă, care oxidează o altă moleculă de benzaldehidă la acid benzoic.

Dacă benzaldehida este amestecată cu o substanţă oxidabilă, oxigenul activ pus în libertate de acidul perbenzoic oxidează această substanţă, şi nu o altă moleculă de benzaldehidă. Mecanismul acestei reacţii de autoxidare are importanţă, deoarece explică de ce unele substanţe care nu se oxidează în mod obişnuit în aer, se oxidează în prezenţa benzaldehidei. Ea are deci rolul de transmiţător de oxigen.

În prezenţă de hidroxizi alcalini, benzaldehida dă reacţia Cannizzaro, adică se produce o concomitentă reducere şi oxidare a benzaldehidei, cu formare de alcool benzilic, $C_6H_5-CH_2OH$, şi acid benzoic, C_6H_5-COOH.

În afară de reacţiile obişnuite de condensare cu acetaldehidă, cînd formează aldehida cinamică, sau cu anhidridă acetică, cînd formează acid cinamic (şi acid acetic) etc., benzaldehida dă o reacţie caracteristică de condesare, anume *condensarea benzoică* cu formare de benzoină.

Acetona sau *propanona*, $CH_3-CO-CH_3$, este cea mai simplă şi cea mai importantă cetonă alifatică. Ea se obţine la distilarea uscată a lemnului, şi anume, după separarea acidului acetic, rămîne în fracţiunea alcoolică (aşa-numitul *metanol brut*). Acesta, după neutralizare cu lapte de var, se distilă într-o aparatură cu mai multe coloane de fracţionare pentru separarea componenţilor.

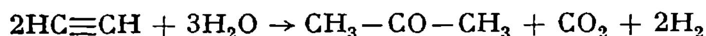
Obţinerea acetonei se poate realiza şi prin încălzirea acetatului de calciu, rezultat prin tratarea cu var a acidului acetic (obţinut de la distilarea uscată a lemnului) :


$$(CH_3-COO)_2Ca \rightarrow CH_3-CO-CH_3 + CaCO_3$$

De asemenea, acetona se mai poate obţine prin fermentaţia unor substanţe organice. Astfel, prin fermentaţia unor zaharuri se obţine un amestec de acetonă şi butanol (pe lîngă etanol, bioxid de carbon şi hidrogen), iar prin fermentaţia porumbului, cartofilor, sfeclei şi melasei se obţine un amestec de acetonă şi etanol. Din produsul de fermentare, acetona se izolează prin distilare.

Dintre *metodele de sinteză* pentru obţinerea acetonei, se menţionează următoarele :

— *Hidratarea catalitică a acetilenei în fază de vapori şi în prezenţa de catalizator :*


$$2HC\equiv CH + 3H_2O \rightarrow CH_3-CO-CH_3 + CO_2 + 2H_2$$

Materia primă poate fi atît acetilena în amestec cu abur, cît şi gazele de piroliză provenite de la oxidarea parţială a metanului, amestecate cu abur. Reacţia are loc la 350—450°C, în prezenţa unui catalizator de oxid de zinc.

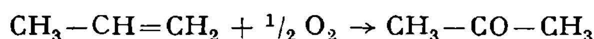
— *Din etanol,* la 450°C, în prezenţa unui catalizator de fier :


$$2CH_3-CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3-CO-CH_3 + CO_2 + 4H_2$$

— *Piroliza catalitică a acidului acetic,* la circa 450°C :


$$2CH_3-COOH \rightarrow CH_3-CO-CH_3 + CO_2 + H_2O$$

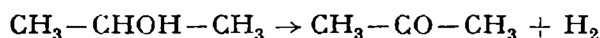
— *Oxidarea directă a propenei cu aer*, folosind drept catalizator o soluție de clorură de cupru (II) care conține cantități mici de clorură de paladiu :



$$CH_3-CH=CH_2 + {}^1/_2\,O_2 \rightarrow CH_3-CO-CH_3$$

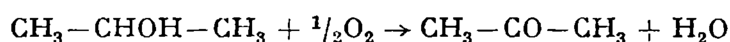
Reacția se produce la presiune moderată și la 100°C.

— *Din alcool izopropilic* (obținut din propenă), fie prin dehidrogenare catalitică, în fază de vapori (folosind catalizator oxid de zinc sau oxid de cupru :



$$CH_3-CHOH-CH_3 \rightarrow CH_3-CO-CH_3 + H_2$$

fie prin oxidare catalitică, cu oxigen din aer, la 650°C, fie cu oxigen pur, la 100—140°C :

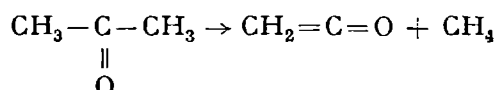


$$CH_3-CHOH-CH_3 + {}^1/_2O_2 \rightarrow CH_3-CO-CH_3 + H_2O$$

— Din *izopropilbenzen*, odată cu fenolul (v. „*Fenoli*"). Schema procesului obținerii acetonei din cumen este redată în fig. 77.

Acetona este un lichid incolor, cu miros plăcut, eterat; este foarte inflamabilă. Ea se evaporă cu ușurință și fierbe la 56,2°C; vaporii de acetonă sînt de asemenea inflamabili. Este miscibilă cu apa și cu diferiți dizolvanți organici.

Acetona manifestă reacțiile tipice ale cetonelor. Prin descompunere, la 780°C, pe catalizator de crom-nichel, rezultă cetena, $CH_2=C=O$:

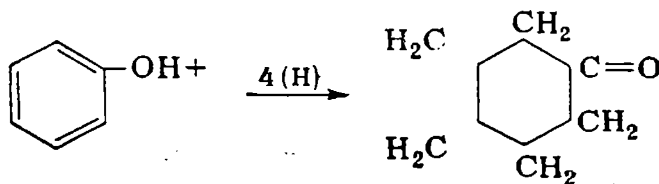


$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \rightarrow CH_2=C=O + CH_4$$

un gaz incolor, toxic și instabil.

Acetona se întrebuințează ca dizolvant în industria lacurilor, pentru extragerea grăsimilor, rășinilor etc., ca materie primă pentru fabricarea cloroformului, iodoformului și a altor produse chimice, în industria cauciucului etc. De asemenea se folosește la dizolvarea acetilenei în tuburi de oțel (în vederea transportului), la fabricarea unor lacuri de nitroceluloză, a mătăsii acetil-celuloză, a unor explozivi, a celuloidului, și ca materie primă pentru fabricarea unor substanțe în medicină.

Ciclohexanona este cea mai importantă cetonă ciclică. Ea se obține prin hidrogenarea catalitică incompletă a fenolului :



sau prin dehidrogenarea ciclohexanolului. Este un lichid vîscos cu punct de fierbere 155,7°C. Are folosire la fabricarea caprolactamei (fibra sintetică capron) și a acidului adipic.

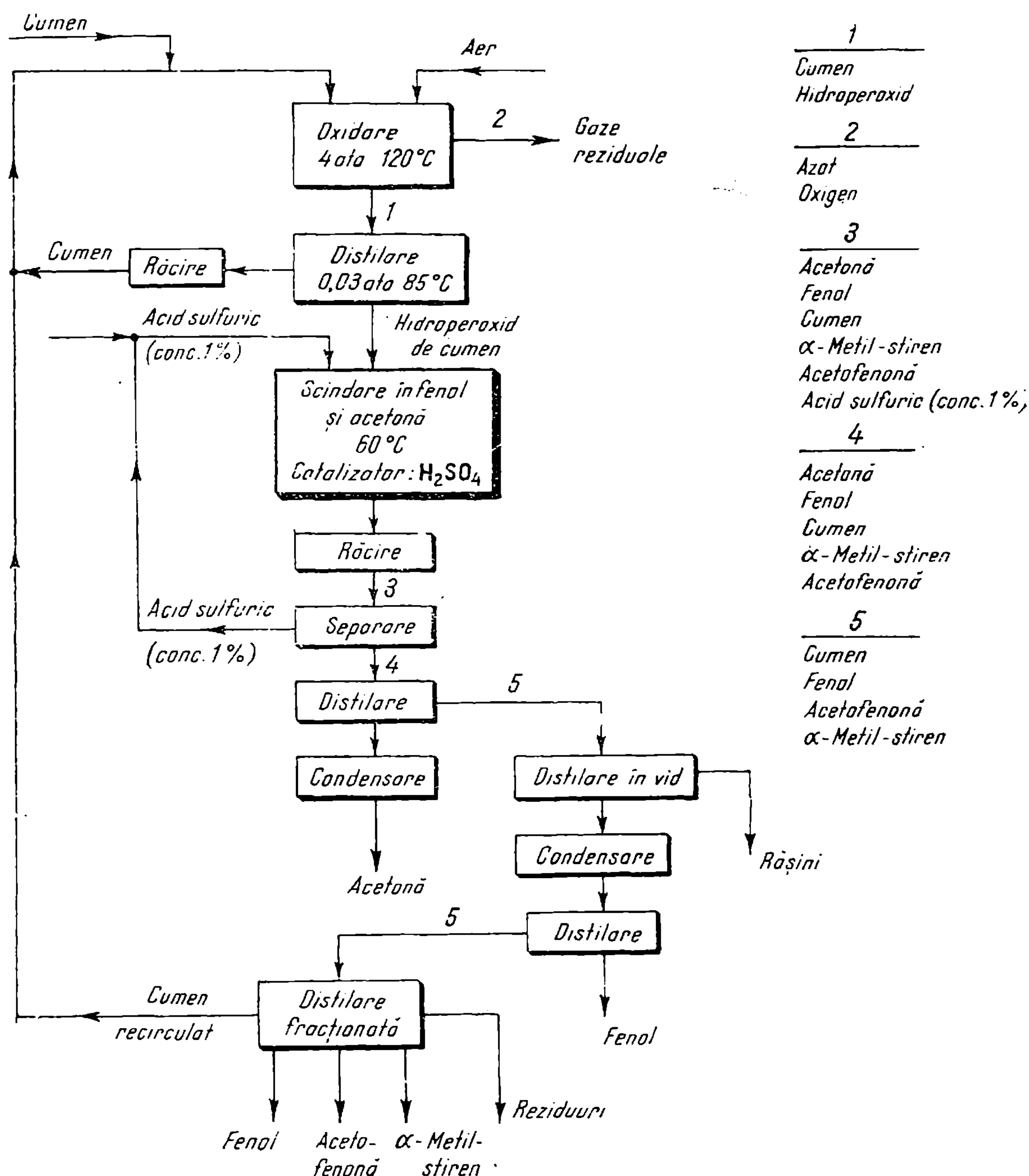
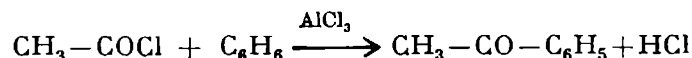


Fig. 77. Schema procesului de obținere a acetonei din cumen.

Butanona sau *metiletilcetona*, $CH_3-CO-CH_2-CH_3$, cunoscută și sub mele *M. E. C.*, se poate obține—o dată cu acetona—la distilarea uscată a lemnului sau prin dehidrogenarea catalitică a 2-butanolului. Este un lichid

cu p. f. 80°C, utilizat drept dizolvant de mare eficacitate, ca de exemplu la deparafinarea uleiurilor petroliere.

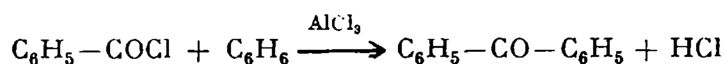
Acetofenona, $C_6H_5-CO-CH_3$, și **benzofenona**, $C_6H_5-CO-C_6H_5$, sînt cetone aromatice, conținînd grupa funcțională legată de un nucleu aromatic. Acetofenona se obține printr-o modificare a reacției Friedel-Crafts, anume prin acțiunea clorurii de acetil, CH_3-COCl, asupra benzenului, în prezența clorurii de aluminiu anhidre :



$$CH_3-COCl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} CH_3-CO-C_6H_5 + HCl$$

Industrial, se obține prin oxidarea cu aer a etilbenzenului.

În mod asemănător, benzofenona se obține prin acțiunea clorurii de benzoil, C_6H_5-COCl, asupra benzenului, în prezența clorurii de aluminiu anhidre :



$$C_6H_5-COCl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-CO-C_6H_5 + HCl$$

Acetofenona prezintă reacțiile obișnuite ale cetonelor alifatice. Se întrebuințează în medicină, parfumerie și în sinteza stirenului.

Un produs de clorurare a acetofenonei, anume *cloracetofenona*, $CH_2Cl-CO-C_6H_5$, este un gaz lacrimogen.

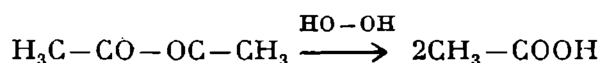
COMBINAȚII DICARBONILICE SATURATE

Aldehidele și cetonele care conțin mai multe grupe carbonil în moleculă au proprietăți diferite de ale aldehidelor și cetonelor monocarbonilice. Cele mai importante dintre ele sînt *combinațiile dicarbolinice*. După poziția relativă a celor două grupe carbonil în moleculă, se deosebesc : *combinații α-dicarbonilice*, în care cele două grupe sînt în pozițiile 1,2, *combinații β-dicarbonilice*, care conțin aceste grupe în pozițiile 1, 3, *combinații γ-dicarbonilice* etc.

După structura grupei carbonilice, ele pot fi : *dialdehide*, *dicetone* sau *aldehido-cetone*.

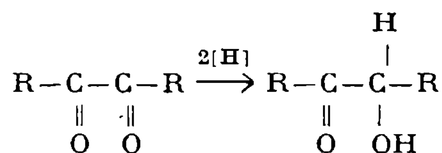
Combinații 1,2-dicarbonilice. Compușii de acest tip sînt deosebit de reactivi. Ei dau reacțiile compușilor monocarbonilici, ca : reacția cu bisulfit de sodiu, formarea cianhidrinelor, condensarea aldolică etc.

La oxidare cu apă oxigenată se rupe legătura dintre grupele carbonil și rezultă două molecule de acid carboxilic :



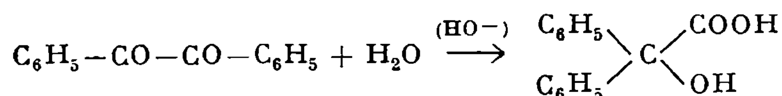
$$H_3C-CO-OC-CH_3 \xrightarrow{HO-OH} 2CH_3-COOH$$

Prin reducerea α-dicetonelor rezultă ceto-alcooli :

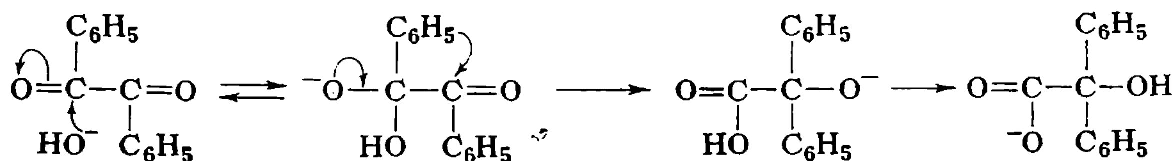


$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R \xrightarrow{2[H]} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-R$$

Caracteristic α-dicetonelor este *transpoziția benzilică*, care se produce la încălzirea benzilului cu soluție diluată de hidroxid de sodiu; rezultă acid hidroxidifenilacetic (acid benzilic):



Reacția este intramoleculară; ea poate fi considerată ca adiția unui carbanion:



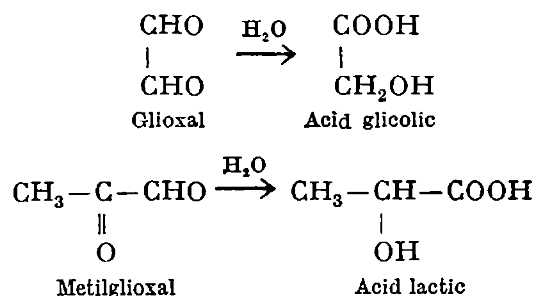
Se observă că s-a produs migrarea unui fenil cu perechea sa de electroni, la atomul de carbon, slab pozitiv, al grupei carbonil vecine.

Glioxalul, OHC—CHO, este cea mai simplă combinație dicarbonilică; este o dialdehidă. El se poate prepara prin oxidarea etanolului. Industrial, glioxalul se obține prin oxidarea glicolului cu aer, la 250—300°C, sub acțiunea unui catalizator de cupru. De obicei se obține sub formă de soluție; prin evaporare se separă din soluție un polimer al glioxalului.

Glioxalul este un lichid de culoare galbenă, care se solidifică la 15°C și fierbe la 51°C. Culoarea galbenă este datorită existenței în moleculă a celor două grupe carbonil cu duble legături conjugate. (Toate combinațiile care conțin în molecula lor două grupe carbonil conjugate, O=C—C=O, sînt colorate.)

Glioxalul se polimerizează ușor; polimerul este incolor. În apă este solubil; soluția apoasă este incoloră, deoarece prin formarea unui hidrat, $(HO)_2HC—CH(OH)_2$, dispar cele două grupe carbonil.

Metilglioxalul sau *aldehida piruvică*, $CH_3—CO—CHO$, prezintă însușiri chimice de aldehidă și cetonă. Interesant este că glioxalul cît și aldehida piruvică dau în prezența bazelor o reacție de oxido-reducere (Cannizzaro) monomoleculară, cu formarea unui hidroxi-acid:



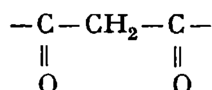
Diacetilul sau *butandiona*, $CH_3—CO—CO—CH_3$, este cea mai simplă dicetonă din seria alifatică. Este un lichid galben, care fierbe la 88°C. Prezența lui în unt dă acestuia aromă plăcută.

Important este produsul de reacţie al diacetilului cu hidroxilamina, o dioximă numită *dimetilglioximă*, folosită curent în chimia analitică pentru identificarea şi dozarea nichelului, cu care formează un precipitat roşu (*reacţia L. A. Ciugaev*).

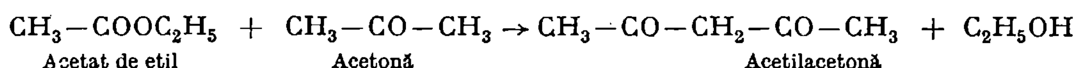
Benzilul, $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5$, este cea mai simplă dicetonă din seria aromatică. El se obţine prin oxidarea benzoinei, $C_6H_6-CO-CHOH-C_6H_5$.

Este o substanţă cristalină de culoare galbenă.

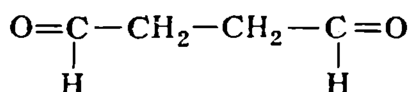
Combinaţii 1,3-dicarbonilice. Combinaţiile β-dialdehidice, cum este dialdehida malonică, $OHC-CH_2-CHO$, nu pot fi izolate datorită tendinţei mari de polimerizare; ele conţin grupa metilen, foarte reactivă:

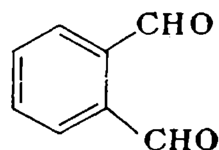


Acelaşi fapt se observă şi pentru produşii β-aldehido-cetonici, de exemplu aldehida acetilacetică. Combinaţiile β-dicetonice, de tipul acetilacetonei, $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$, sînt însă mai stabile şi pot fi izolate. Astfel, acetilacetona se poate obţine prin condensarea acetatului de etil cu acetona (în prezenţă de sodiu metalic, alcoxid de sodiu sau amidură de sodiu):



Combinaţii 1,4-dicarbonilice. Combinaţiile γ-dicarbonilice sînt produşi stabili. Se menţionează dintre derivaţii 1,4-dicarbonilici alifatici, succindialdehida, iar dintre cei aromatici, *o*-ftalaldehida:





Succindialdehida Ftalaldehida

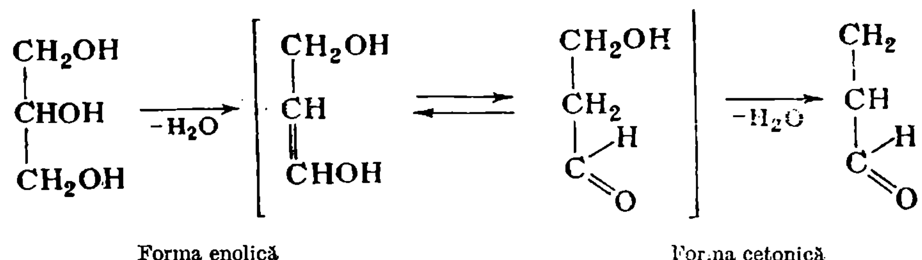
Multe din combinaţiile γ-dicarbonilice sînt utilizate în sinteze organice.

COMBINAŢII CARBONILICE NESATURATE

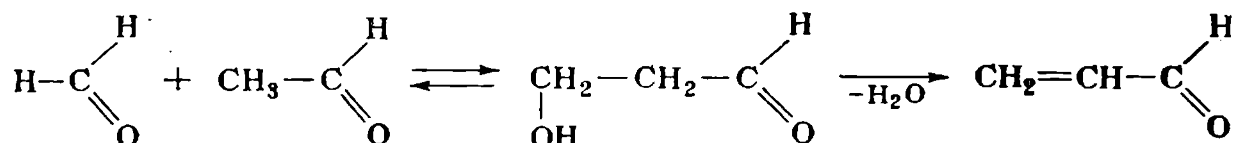
Combinaţiile carbonilice nesaturate mai conţin, pe lîngă grupa carbonil, şi o dublă legătură. Cînd aceste grupe sînt cumulate, combinaţiile respective se numesc *cetene*; cînd aceste grupe sînt conjugate, combinaţiile respective sînt combinaţii carbonilice 1,2-sau α,β-nesaturate.

Propenalul sau *aldehidă acrilică*, $CH_2=CH-CHO$, numită şi *acroleină*, este cea mai simplă aldehidă α,β-nesaturată. El se formează prin descompunerea grăsimilor sub acţiunea căldurii. De obicei se obţine prin

deshidratarea glicerinei cu acid sulfuric sau cu sulfat acid de potasiu, la circa 200°C :



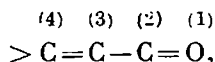
În industrie se prepară din condensarea formaldehidei cu acetaldehidă, la 300°C, în prezenţă de catalizator alcalin :



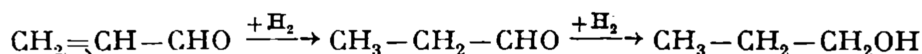
Acroleina este un lichid cu miros neplăcut, înţepător ; este solubilă în apă şi fierbe la 52°C. Este foarte toxică şi lacrimogenă. Caracteristică este tendinţa ei de polimerizare ; se obţin diferiţi polimeri, unii mai vîscoşi, alţii solizi, după condiţiile de preparare.

Polimerizarea acroleinei se face, probabil, prin dubla legătură C=C, şi nu prin dubla legătură a grupei carbonil. Lumina accelerează polimerizarea. În stare pură, acroleina nu poate fi conservată ; pentru păstrare i se adaugă inhibitori care împiedică polimerizarea.

Acroleina, conţinînd în moleculă două duble legături conjugate :



poate da diferite reacţii de adiţie : adiţii la dubla legătură C=C, adiţii la dubla legătură C=O şi adiţii în poziţiile 1,4, în funcţie de natura reactantului şi de condiţiile de reacţie. De exemplu, prin hidrogenare catalitică se produce întîi o adiţie la dubla legătură C=C, care este mai reactivă decît dubla legătură C=O, şi rezultă o aldehidă saturată (1-propanal), de obicei în amestec cu un alcool saturat (1-propanol) ; în condiţii mai energice de hidrogenare se obţine numai alcoolul :

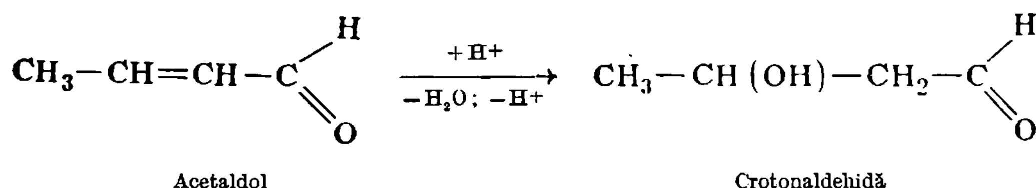

$$CH_2=CH-CHO \xrightarrow{+H_2} CH_3-CH_2-CHO \xrightarrow{+H_2} CH_3-CH_2-CH_2OH$$

Adiţia bromului se face la dubla legătură C=C şi se obţine aldehida dibrompropionică, $CH_2Br-CHBr-CHO$.

Combinațiile organo-magneziene se adiționează de obicei la grupa >CO ; uneori se produce însă și o adiție în pozițiile 1,4. Cu două molecule de sulfit acid de sodiu, acroleina dă un produs de adiție în pozițiile 1,4, și anume un compus disulfonic, $CH_2(SO_3Na)-CH_2-CHOH(SO_3Na)$.

2-Butenalul, $CH_3-CH-CH-CHO$, numit și *aldehida crotonică* (*crotonaldehida*), este un lichid uleios, care fierbe la 102°C și are proprietăți similare acroleinei. Există în două forme stereoizomere (izomerie *cis-trans*), greu separabile între ele.

El se prepară din acetaldol, folosind acid acetic drept catalizator :



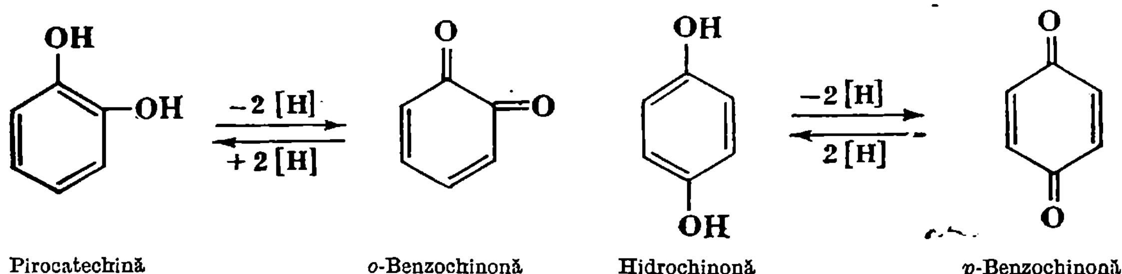
Acetaldol Crotonaldehidă

Prin oxidarea crotonaldehidei cu oxigen (catalizator : acetat de cupru) rezultă acidul crotonic, $CH_3-CH=CH-COOH$, produs important în industria rășinilor sintetice ; prin hidrogenarea acestuia (catalizator : nichel), la temperatură ridicată, rezultă 1-butanol, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$.

CHINONE

Chinonele sînt substanțe derivate din compuși aromatici ; ele conțin în moleculă două grupe carbonil, legate de un ciclu nesaturat, adică sînt dicetone nesaturate.

S-a arătat că, datorită reactivității lor, *o*- și *p*-difenolii pot pierde cîte un atom de hidrogen din grupa hidroxil, trecînd în așa-numita *structură chinoidă*, care are doi electroni π mai puțin decît nucleul aromatic. În modul acesta, din pirocatechină rezultă *o*- benzochinonă, și din hidrochinonă rezultă *p*-benzochinonă :



Pirocatechină *o*-Benzochinonă Hidrochinonă *p*-Benzochinonă

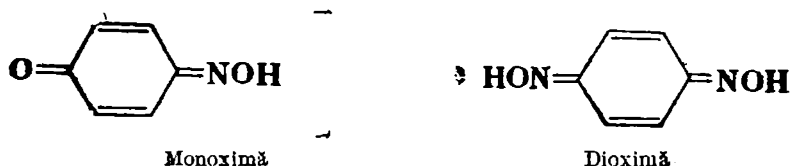
Prin urmare, benzochinonele pot fi considerate decetone ale ciclohexadienei.

Proprietățile chinonelor sînt mai deosebite de cele ale dicetonelor obișnuite. Din aceste motive, cum și din cauza tendinței lor de a trece cu ușurință în substanțe cu caracter aromatic, chinonele sînt studiate separat de celelalte cetone.

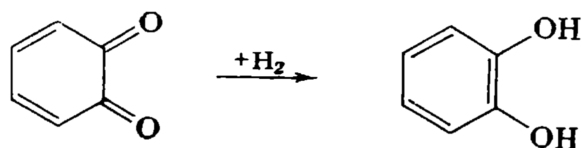
Chinonele sînt substanțe cristalizate și colorate intens în galben sau roșu. Colorația este datorită existenței în moleculă a unui sistem de patru duble legături conjugate (două în nucleu, C=C, și două în grupa carbonil, C=O). Această structură chinoidă se întîlnește într-un mare număr de materii colorante.

Chinonele sînt substanțe puțin solubile în apă și volatile ; se pot antrena cu vapori de apă. Sînt solubile în dizolvanți organici.

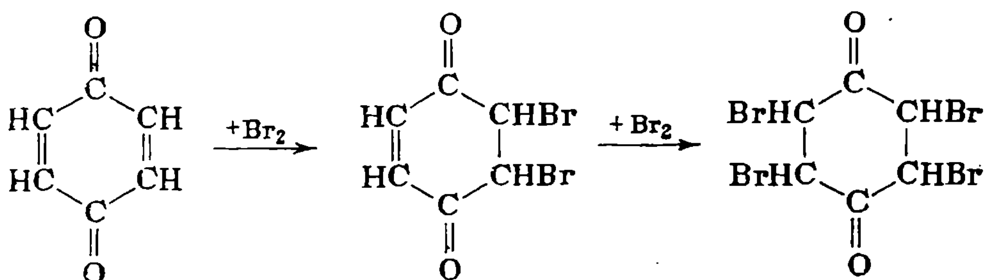
Chinonele manifestă *reacțiile grupei carbonil*. Astfel, cu clorhidratul hidroxilaminei, *p*-benzochinona dă o monoxină și o dioximă :



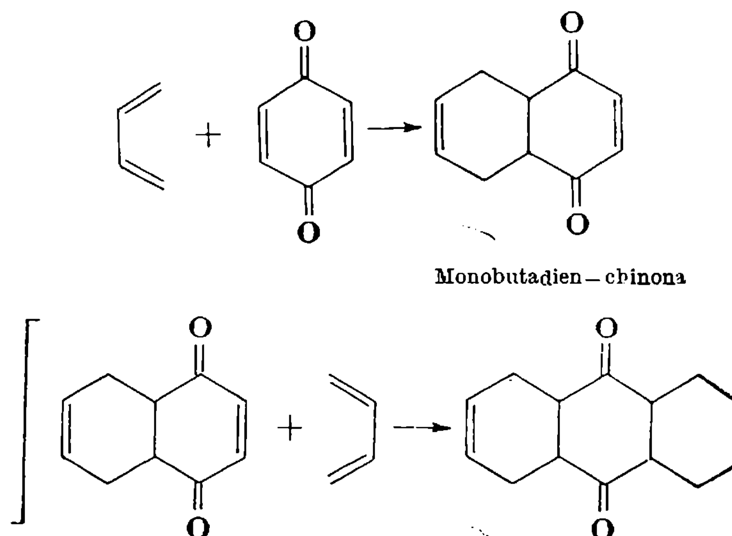
Proprietatea chimică, caracteristică, a chinonelor de a se reduce cu ușurință, este de asemenea în concordanță cu structura dicetonică. Astfel, prin reducerea *o*-benzochinonei rezultă pirocatechină ; structura chinoidă s-a transformat în structură benzoidă :



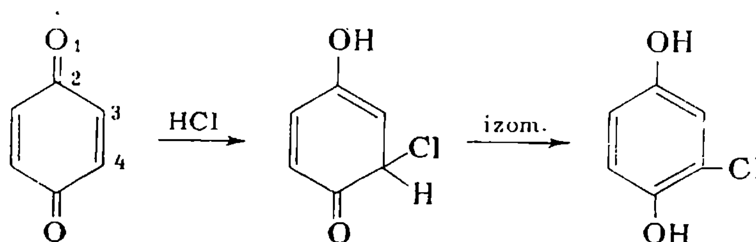
Chinonele menifestă însă și reacții ale hidrocarburilor nesaturate. Astfel, *p*-benzochinona poate *adiționa* succesiv cîte doi atomi de brom :



De asemenea *p*-benzochinona adiţionează cu uşurinţă una sau două molecule de butadienă, comportîndu-se ca o „filodienă“ :



Prin adiţia acidului clorhidric la *p*-benzochinonă (adiţie 1, 4 şi izomerizare), rezultă clorhidrochinona :



Tot adiţii în poziţiile 1, 4 sînt şi reacţiile cu bisulfiţi alcalini, anhidridă acetică etc.

Chinonele (benzochinonele, naftochinonele, antrachinona) şi diferiţi derivaţi ai lor sînt produse importante, mai ales în industria coloranţilor.

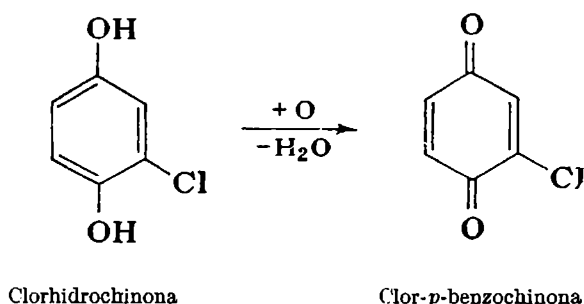
CHINONE MAI IMPORTANTE

o-**Benzochinona** se obţine prin dehidrogenarea atentă a pirocatechinei cu oxid de argint. Este o substanţă instabilă, cu proprietăţi oxidante.

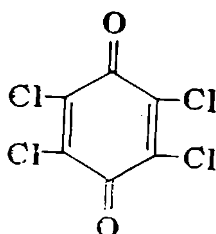
p-**Benzochinona**, numită pe scurt *chinona*, este cea mai importantă dintre chinone. Se prepară prin oxidarea derivaţilor disubstituiţi în poziţia *para* ai benzenului, cum este hidrochinona, $C_6H_4(OH)_2$, *p*-aminofenolul, $NH_2-C_6H_4-OH$, acidul *p*-aminobenzensulfonic, $NH_2-C_6H_4-SO_3H$, dar mai ales prin oxidarea anilinei, $C_6H_5-NH_2$, cu bicromat de potasiu în soluţie sulfurică.

Chinona este o substanţă cristalină, galbenă, intens mirositoare, care se topeşte la 116°C ; ea colorează pielea în brun. Este foarte reactivă, Ea dă reacţiile unei cetone nesaturate. Astfel, cu hidroxilamina formează

monoxima și *dioxima*, iar cu acidul clorhidric formează *clorhidrochinona*, prin a cărei oxidare rezultă *clor-p-benzochinona* :



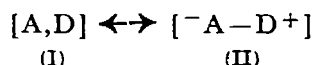
Prin repetate adiții de acid clorhidric urmate de oxidare rezultă, în final, tetraclor -*p*-benzochinona, cunoscută sub numele de *cloranil* :



substanță cristalină de culoare galbenă, cu proprietăți fungicide.

Interes prezintă un complex molecular (în raport 1 : 1) al *p*-benzochinonei și hidrochinonei — *chinhidrona*. Aceasta rezultă ca produs intermediar la oxidarea hidrochinonei la *p*-benzochinonă, respectiv în timpul reducerii benzochinonei la hidrochinonă, sau direct, la amestecarea unor cantități echimoleculare ale celor două substanțe.

În chinhidronă nu se produce transformarea reciprocă a componentei benzoide în cea chinoidă ; cele două componente se găsesc ca atare. (Studii de raze X au arătat că în cristalele chinhidronei ciclurile de chinonă și hidrochinonă sînt dispuse alternativ și paralel, la distanță de circa 3Å.) Legătura dintre molecule componente se realizează printr-o interacțiune între acestea : întrepătrunderea unui orbital ocupat de electroni al partenerului donor de electroni, — hidrochinona —, cu un orbital vacant al partenerului acceptor de electroni, — chinona. Chinhidronele sînt deci *complecși prin transfer de sarcină.* Structura cu legătură semipolară (II) realizată în acest mod intervine însă numai în mică proporție la repartiția electronilor, fiind mai mult deplasată spre formula (I) a moleculelor componente :



$$[A,D] \longleftrightarrow [^-A-D^+]$$
(I) (II)

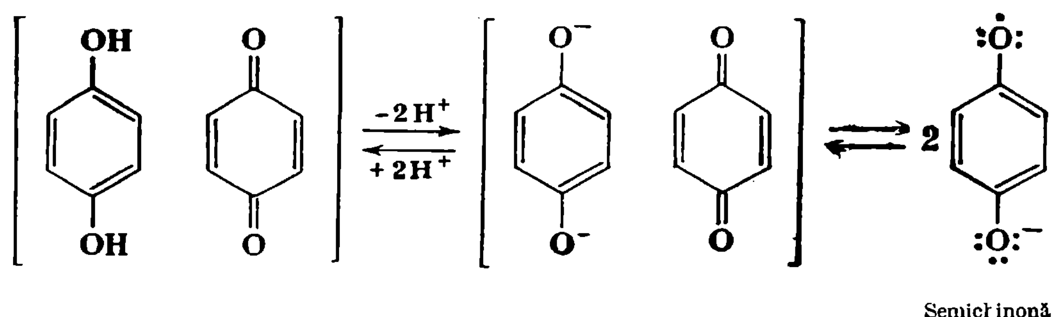
Chinhidrona este greu solubilă în apă şi colorată în verde.

În afară de chinhidronă, se cunosc şi alţi complecşi moleculari, de exemplu între o moleculă de chinonă şi două molecule de fenol.

Complecşii moleculari rezultaţi sînt cu atît mai stabili cu cît componenta benzoidă conţine mai multe grupe respingătoare de electroni şi cu cît componenta chinoidă conţine mai multe grupe atrăgătoare de electroni.

Chinhidronele au coloraţii mai intense decît chinonele.

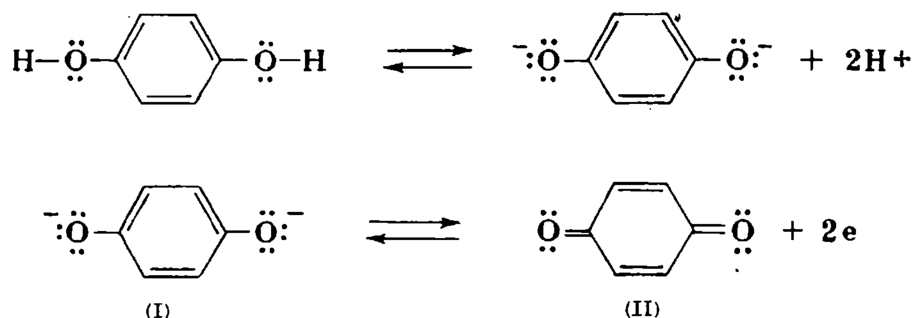
Dacă chinhidrona se tratează cu baze tari, rezultă un radical-ion, numit *semichinonă*, de culoare albastră şi foarte nestabil :



Semichinonă

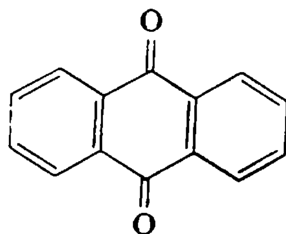
Semichinona se formează şi la oxidarea hidrochinonei în mediu alcalin. Ea nu poate rezulta în mediu neutru sau acid, întrucît prin acceptare de proton se transformă imediat în chinhidronă.

Sistemul chinonă-hidrochinonă are un *potenţial redox*. Aceasta se datoreşte faptului că reacţia de oxidare a hidrochinonei la chinonă, — reversibilă —, se desfăşoară în două procese parţiale, intermediar formîndu-se un anion :



Dacă în soluţia care conţine chinona şi hidrochinona se introduce un electrod inert, acesta poate accepta electroni de la substanţa (I) pe care îi poate ceda substanţei (II) ; el capătă deci un potenţial electric. Acest potenţial redox depinde de uşurinţa cu care un component al sistemului cedează electroni şi celălalt component acceptă eletroni.

Antrachinona conţine grupele carbonil legate în poziţiile 9, 10 ale antracenului :



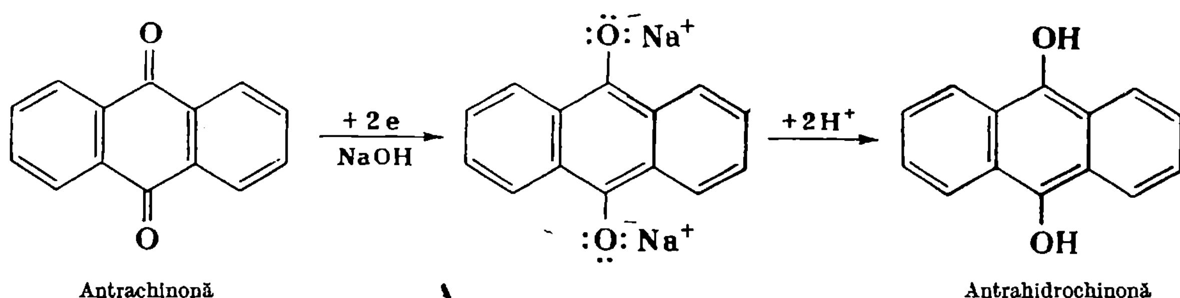
Antrachinona

Ea se obţine prin oxidarea antracenului cu aer, cu catalizator pentoxid de vanadiu sau prin condensarea anhidridei ftalice cu benzen, în prezenţa clorurii de aluminiu.

Antrachinona este o substanţă slab gălbuie, cristalină, cu punct de topire 284—285°C. Este puţin solubilă în alcool (numai la fierbere). Nu poate fi antrenată cu vapori de apă.

Antrachinona se reduce cu mult mai greu decît chinonele obişnuite.

Prin tratarea antrachinonei cu hidroxid de sodiu şi zinc, sau cu ditionit de sodiu, se obţine antrahidrochinona :



Antrachinonă Antrahidrochinonă

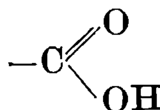
Prin oxidarea antrachinonei, molecula se rupe şi rezultă două molecule de acid benzoic. Cu halogeni, cu acid azotic sau cu acid sulfuric, antrachinona formează derivaţi de substituţie.

Antrachinona are întrebuinţări în industria coloranţilor şi a intermediarilor; de la ea derivă o serie importantă de materii colorante : clasa materiilor colorante antrachinonice.

COMBINAŢII CARBOXILICE

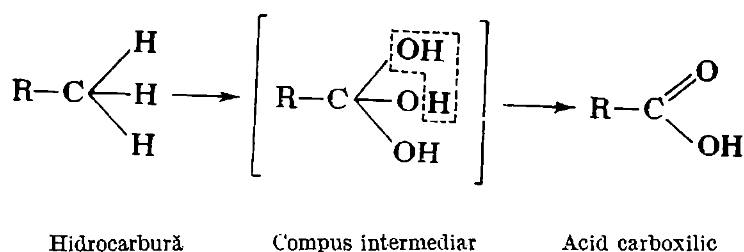
ACIZI CARBOXILICI

Structură. Combinaţiile care conţin în moleculă grupa funcţională



, numită *carboxil*, se numesc *acizi organici* sau *acizi carboxilici* (după numele grupei funcţionale).

Un acid carboxilic poate fi considerat ca produsul de înlocuire a celor trei atomi de hidrogen dintr-un radical $-CH_3$ al unei hidrocarburi, cu trei grupe $-OH$; deoarece compusul obținut este foarte nestabil, el pierde imediat o moleculă de apă și trece într-un compus cu grupa funcțională $-COOH$, adică într-un acid carboxilic:



Formula generală a unui acid este $R-COOH$, în care R reprezintă un radical de hidrocarbură.

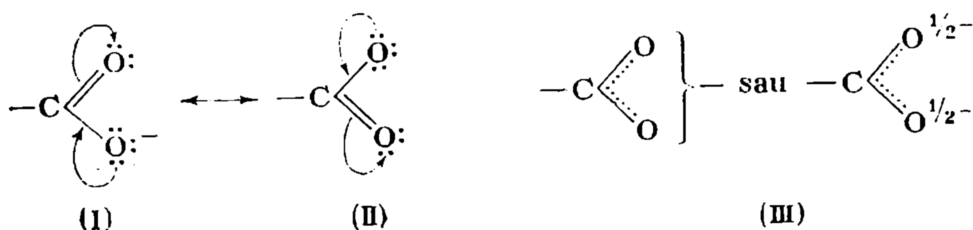
Acizii organici sînt substanțe foarte stabile, din care cauză se obțin ușor și se găsesc mult răspîndiți în natură.

Caracteristic pentru grupa funcțională $-COOH$ este înlocuirea atomului de hidrogen cu un metal. Trebuie amintit că mai există substanțe organice care conțin în moleculă atomi de hidrogen, dar care nu fac parte dintr-o grupă $-COOH$ și totuși pot fi înlocuiți cu metale. Este cazul, de exemplu, al alcoolilor și fenolilor, care au de asemenea caracter acid, deși foarte slab, dar care nu sînt acizi carboxilici. Deci numai compușii care conțin în moleculă una sau mai multe grupe carboxil sînt acizi organici adevărați.

Grupa carboxil $-COOH$ pare a fi formată dintr-o grupă carbonil, $>CO$, și o grupă hidroxil, $-OH$. Dar aceste grupe nu sînt identice cu grupa $>CO$ a combinațiilor carbonilice și nici cu grupa $-OH$ a combinațiilor hidroxilice. Astfel, spre deosebire de grupa aldehidelor și cetonelor, grupa $>CO$ din carboxil nu este reactivă; de aceea, acizii nu prezintă reacțiile caracteristice ale aldehidelor și cetonelor. De asemenea, grupa $-OH$ din carboxil are tendința cu mult mai accentuată de a ceda atomul de hidrogen, sub formă de proton, decît alcoolii și fenolii, și de a forma un anion de *carboxilat*, $-COO^-$. Din această cauză, acizii organici formează cu ușurință săruri.

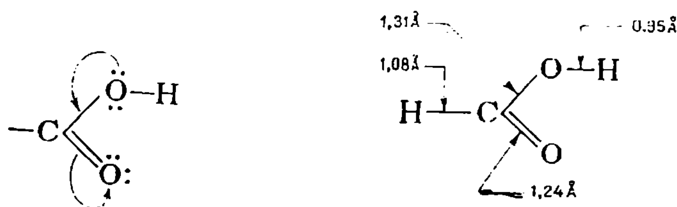
În ionul de carboxilat, $-COO^-$, dubla legătură între atomul de carbon și atomul de oxigen nu este o dublă legătură adevărată și nici legătura între al doilea atom de oxigen și atomul de carbon nu este o legătură simplă

adevărată. De aceea exprimarea ionului de carboxilat prin structurile limită (I) şi (II)



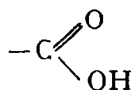
nu redă structura lui reală, deoarece atomii de oxigen nu par echivalenţi. Din cauza conjugării electronilor *p* neparticipanţi ai unuia din atomii de oxigen cu electronii π ai dublei legături $C=O$ (conjugare *p*-π) ambii atomi de oxigen sînt echivalenţi, adică distanţele între ei şi atomul de carbon sînt egale. Aceasta a fost confirmat prin măsurători cu raze X, găsindu-se că cele două legături $C-O$ sînt de 1,27 Å, adică intermediare între legătura simplă $C-O$ şi legătura dublă $C=O$. Ţinîndu-se seamă de aceasta, structura ionului de carboxilat se poate scrie mai exact în formularea (III), formulă care redă mai bine repartiţia uniformă a electronilor π.

În grupa funcţională $-COOH$, nedisociată, efectul de conjugare este mai slab accentuat decît în ionul carboxilat, $-COO^-$:



din care cauză legăturile între atomul de carbon şi atomul de oxigen nu mai sînt egale şi nici unghiul $O-C-O$ nu are valoarea teoretică de 120°, ci este puţin mai mare. S-a calculat că, la acidul formic, de exemplu, legătura $C=O$ are o lungime de 1,24 Å, avînd caracter de 75% dublă legătură, iar legătura $C-O$ are o lungime de 1,31 Å, cu caracter de 30% dublă legătură. Conjugarea în carboxil este influenţată de natura radicalului de hidrocarbură de care este legată grupa funcţională.

Dar, deşi formularea grupei carboxil din acizii organici :



nu redă structura reală a acestei grupe funcţionale şi nu poate exprima bine proprietăţile acizilor, ea se mai foloseşte încă destul de des.

Nomenclatură. Acizii fiind consideraţi ca derivaţi de substituţie ai hidrocarburilor cu grupa carboxil, —COOH, numele lor se formează adăugînd terminaţia *carboxilic* la numele hidrocarburii de bază. De exemplu, C_6H_5—COOH se numeşte *acid benzencarboxilic* ; C_6H_{11}—COOH se numeşte *acid ciclohexancarboxilic* etc.

După o nomenclatură mai veche (Geneva, 1892), denumirea acizilor se face adăugînd sufixul *—oic* la numele hidrocarburii cu acelaşi schelet de atomi de carbon. Astfel, H—COOH, fiind considerat ca derivat al metanului, este numit acid metan*oic*; CH_3—COOH, fiind socotit ca derivat al etanului, se numeşte acid etan*oic*. De asemenea, de la butan derivă acidul butan*oic*, C_3H_7—COOH, de la pentan, acidul pentan*oic*, C_4H_9—COOH etc. În mod obişnuit se folosesc însă denumiri uzuale de : *acid formic* pentru acidul metanoic, *acid acetic* pentru acidul etanoic, *acid propionic* pentru acidul propanoic, *acid butiric* pentru acidul butanoic, *acid valerianic* pentru acidul pentanoic etc.

Dacă în molecula substanţei intră mai multe grupe —COOH, aceasta se indică prin prefixele *di*, *tri-* etc. Astfel, COOH—COOH se numeşte acid etan*di*carboxilic (sau acid oxalic); $C_6H_4(COOH)_2$ se numeşte acid benzen*di*carboxilic (sau acid ftalic).

Clasificare. Numărul grupelor carboxil din molecula unui acid indică *bazicitatea* acidului. După numărul grupelor carboxil din moleculă, acizii se clasifică în : *acizi monocarboxilici* (*monobazici*), *acizi dicarboxilici* (*bibazici*) şi *acizi policarboxilici* (*polibazici*). Astfel, acidul acetic, CH_3—COOH, este un acid monobazic, acidul benzendicarboxilic, $C_6H_4(COOH)_2$, este un acid bibazic etc.

După natura radicalului de hidrocarbură din moleculă, acizii organici se clasifică în : *acizi saturaţi* şi *acizi nesaturaţi*.

ACIZI MONOCARBOXILICI SATURAŢI

Structură şi nomenclatură. Acizii monocarboxilici saturaţi conţin în moleculă o singură grupă funcţională —COOH, legată de un radical ce poate proveni de la o hidrocarbură saturată, — aciclică sau ciclică, — sau de la o hidrocarbură aromatică.

Dintre acizii monocarboxilici saturaţi din seria alifatică se menţionează ca fiind mai importanţi :

Formula	*Denumirea uzuală*
H—COOH	acid formic
CH_3—COOH	acid acetic
CH_3—CH_2—COOH	acid propionic
CH_3—$(CH)_2$—COOH	acid *n*-butiric
CH_3—$(CH_2)_3$—COOH	acid *n*-valerianic
CH_3—$(CH_2)_4$—COOH	acid *n*-capronic

Tot din seria alifatică mai sînt importanţi acidul cu 16 atomi de carbon, $CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$, numit *acid palmitic*, şi acidul cu 18 atomi de carbon, $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$, numit *acid stearic*. Mulţi din aceşti acizi sînt componenţii grăsimilor. De aceea, acizii monocarboxilici saturaţi din seria alifatică cu catena normală, de la C_4 în sus, avînd un număr par de atomi de carbon în moleculă se mai numesc *acizi graşi*. (Denumirea este improprie deoarece în grăsimi se mai găsesc şi acizi nesaturaţi).

Dintre acizii monocarboxilici din seria aromatică se menţionează : acidul benzoic, C_6H_5-COOH, şi acidul fenilacetic, $C_6H_5-CH_2-COOH$.

Răspîndire în natură. Acizii monocarboxilici saturaţi în stare liberă se întîlnesc în cantităţi mici în natură. Astfel, acidul formic se găseşte în corpul furnicilor, în veninul albinelor, în urzici ; acidul acetic se găseşte în oţet, rezultînd prin oxidarea fermentativă a etanolului ; acidul benzoic se găseşte în răşini şi balsamuri şi se formează de asemenea în organismul animalelor etc. Acizii sînt însă foarte răspîndiţi sub formă de esteri, mai ales acizii superiori.

Metode de preparare. Dintre metodele de preparare a acizilor monocarboxilici saturaţi, mai importante sînt metodele oxidative şi metodele de hidroliză.

1. *Oxidarea hidrocarburilor* duce uneori la formare de acizi carboxilici. Alcanii, în deosebi cei cu număr mare de atomi de carbon, — cum sînt cei din petrol —, oxidaţi cu aer la circa 100°C, în prezenţă de catalizatori (ca de exemplu $KMnO_4$), formează acizi cu un număr mai mic de atomi de carbon în moleculă (se rupe molecula hidrocarburii iniţiale). Produsul de oxidare este însă un amestec de acizi monocarboxilici saturaţi şi de acizi care mai conţin în moleculă şi grupe $-OH$, adică hidroxiacizi, care trebuie separaţi. Ca produse secundare se formează şi alcooli superiori.

Metoda are aplicaţii industriale pentru fabricarea acizilor graşi din alcani, puţin ramificaţi, cu cel puţin C_{30}, aşa cum se găsesc în parafina de diferite provenienţe.

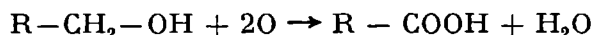
Deşi la oxidarea parafinei se produc mai multe reacţii paralele, mecanismul procesului constă, în principiu, din următoarele etape : În prima etapă se produce oxidarea atomilor de hidrogen din grupe metilen centrale, într-o reacţie înlănţuită, cu formare de hidroperoxizi, din care se formează cetone. Acestea, la rîndul lor, în alt proces de autoxidare, trec în cetohidroperoxizi şi, mai departe, într-un acid carboxilic şi o aldehidă. Aldehidele, cu oxigen, trec prin intermediul unor peracizi, în acizi carboxilici. În final se obţin acizi monocarboxilici cu $C_{10}-C_{20}$.

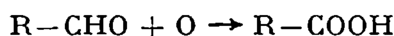
La noi în ţară s-a reuşit oxidarea alcanilor superiori (parafinei) din petrol ; diferitele produse obţinute sînt folosite la fabricarea săpunurilor, a detergenţilor şi plastifianţilor.

Alchenele sînt transformate de agenţii de oxidare energici (de exemplu, permanganat de potasiu) în acizi cu un număr mai mic de atomi de carbon în moleculă. Şi în acest caz, produsul de oxidare nu este o substanţă unitară, ci un amestec de acizi şi cetone.

Hidrocarburile aromatice cu catenă laterală se oxidează cu multă uşurinţă, fie cu agenţi de oxidare, fie cu aer în prezenţă de catalizatori.

2. *Oxidarea alcoolilor primari și oxidarea aldehidelor* cu agenți de oxidare energici (cum este amestecul sulfo-cromic sau permanganatul de potasiu), sau chiar pe cale catalitică, este — după cum s-a arătat — o metodă generală de preparare a acizilor cu același număr de atomi de carbon în moleculă :

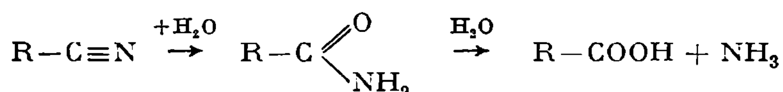




În cazul cetonelor, la oxidare energică se atacă și catena, obținîndu-se acizi cu un număr mai mic de atomi de carbon în moleculă.

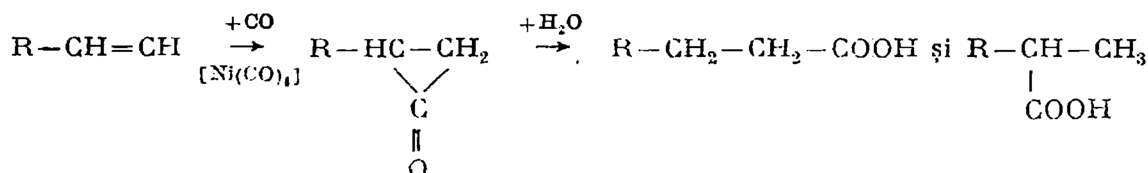
3. *Saponificarea esterilor* este o metodă folosită industrial pentru obținerea acizilor monocarboxilici saturați, mai ales cînd materia primă o constituie grăsimile (v. „*Saponificarea grăsimilor*").

4. *Hidroliza nitrililor*, fie în mediu acid (acid clorhidric, acid sulfuric etc.), fie în mediu bazic (hidroxizi alcalini) duce la acizi :

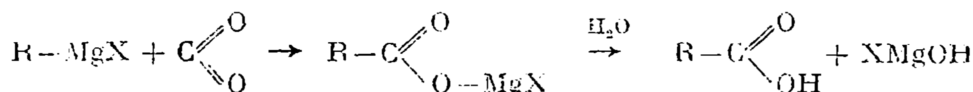


(mai exact, la sarea de amoniu a acidului rezultat, R—$COONH_4$).

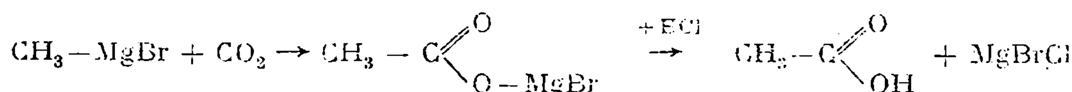
5. *Carbonilarea alchenelor* (*Reppe*) este o metodă aplicată în tehnică pentru obținerea unor acizi carboxilici cu catenă lungă. Astfel, prin acțiunea oxidului de carbon și a apei asupra alchenelor, la 250—300°C și 200 at, în prezență de carbonili metalici, rezultă acizi carboxilici :



5. *Carbonatarea combinațiilor organo-metalice*, adică acțiunea bioxidului de carbon asupra acestora, a dat rezultate bune în cazul compușilor organo-magnezieni (*Grignard*) :



Astfel, trecînd un curent de bioxid de carbon prin soluție de bromură de metilmagneziu, se obține acid acetic. Intermediar se formează o sare a acidului acetic, din care acesta este pus în libertate prin tratare cu acid clorhidric :



Proprietăți fizice. Acizii monocarboxilici saturați avînd pînă la nouă atomi de carbon în molecule sînt lichizi la temperatura obișnuită; ceilalți sînt solizi.

Punctele de topire ale acizilor monocarboxilici saturați normali manifestă o comportare alternantă, anume acizii cu număr par de atomi

Tabela 16

Constantele fizice ale unor acizi monocarboxilici

Acidul	Formula	p.t. °C	p.f. °C	d_4^{20}
Acid formic	$H-COOH$	+ 8,4	100,5	1,220
Acid acetic	CH_3-COOH	+ 16,6	118.2	1,049
Acid propionic	CH_3-CH_2-COOH	− 22,0	141,1	0,998
Acid butiric	$CH_3-(CH_2)_2-COOH$	− 7,9	163,5	0,964
Acid valerianic	$CH_3-(CH_2)_3-COOH$	− 34,5	186,3	0,939
Acid capronic	$CH_3-(CH_2)_4-COOH$	− 3,9	205,8	0,922
Acid caprilic	$CH_3-(CH_2)_6-COOH$	+ 16,3	239,7	0,910
Acid caprinic	$CH_3-(CH_2)_8-COOH$	+ 31,3	270,0	0,853
Acid palmitic	$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$	+ 62,8	139,0[1])	0,841
Acid stearic	$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	+ 69,6	160,0[1])	0,839
Acid benzoic	C_6H_5-COOH	+121,7	249,2	1,266
Acid fenilacetic	$C_6H_5-CH_2-COOH$	+ 76,0	265,0	—
Acid α-naftoic	$C_{10}H_7-COOH$	+160,0	—	—
Acid β-naftoic	$C_{10}H_7-COOH$	+184,0	—	—

[1]) Sub presiunea redusă de 1 mm Hg.

de carbon au puncte de topire mai ridicate decît vecinii lor cu număr impar de atomi de carbon (v. tabela 16 și fig. 78).

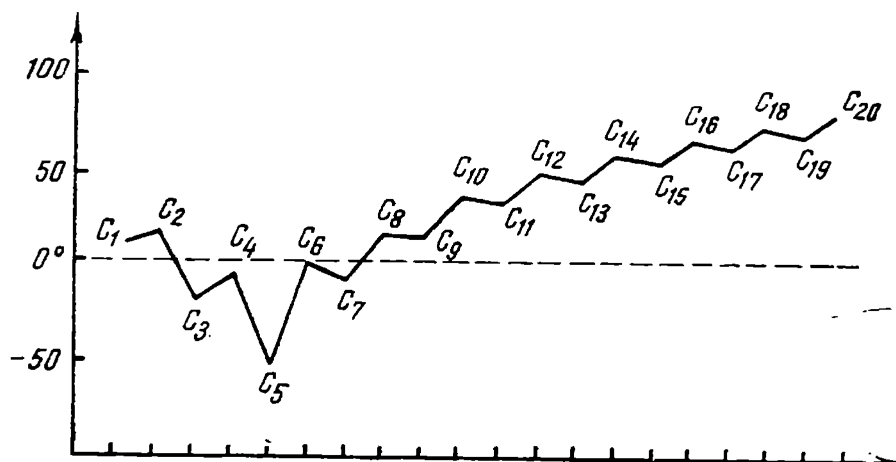


Fig. 78. Variația punctelor de topire ale unor acizi monocarboxilici saturați.

Punctele de fierbere cresc de asemenea o dată cu creșterea numărului de atomi de carbon în moleculă; acizii cu catenă ramificată au însă puncte de fierbere mai joase decît izomerii lor normali.

Primii termeni ai seriei alifatice distilă la temperaturi joase, fără să se descompună; termenii superiori se descompun sub temperatura de fierbere, din care cauză nu pot fi distilați decît în vid.

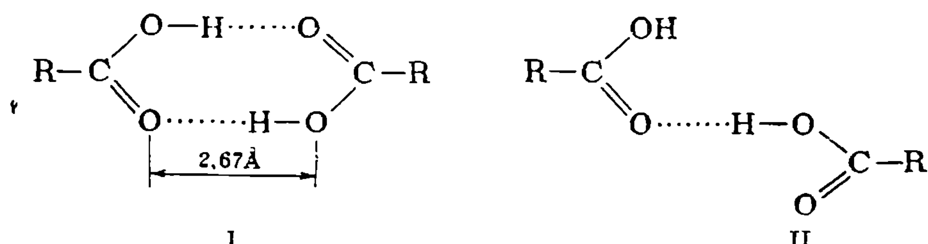
Acizii aromatici sublimează fără descompunere.

Solubilitatea în apă a acizilor monocarboxilici saturați scade cu creșterea maselor moleculare; astfel, acidul formic și acidul acetic sînt miscibili cu apa în orice proporție, pe cînd acizii cu peste 12 atomi de carbon sînt nemiscibili cu apa.

Determinările maselor moleculare ale acizilor au arătat că numai la temperaturi înalte masa moleculară corespunde formulei R—COOH; la temperatură obișnuită, formula moleculară are o valoare de obicei dublă, dovedind existența unor *asociații de molecule*. Cauza acestor asociații moleculare este, ca și în cazul apei sau al alcoolilor, existența în moleculă a grupelor —OH, care pot forma legături de hidrogen.

Spre deosebire de alcooli, unde asemenea asociații se pot forma dintr-un număr mare de molecule, la acizi, asociația se produce preferențial între două molecule (I).

Existența asociațiilor moleculare explică punctele de fierbere ridicate și alte proprietăți fizice mai deosebite ale acizilor.



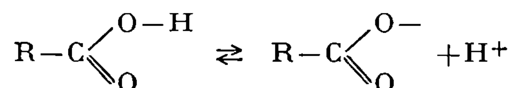
Legăturile de hidrogen sînt mai puternice în cazul acizilor decît în cazul alcoolilor; ele se mențin și în stare de vapori.

În soluții de dizolvanți nepolari (de exemplu, C_6H_6 sau CCl_4) moleculele acizilor sînt de asemenea dimerizate. În soluții apoase (sau de alți dizolvanți polari), acizii monocarboxilici saturați se găsesc ca monomeri; ei pot forma legături de hidrogen cu moleculele apei (prin grupele lor —OH). De aceea, acizii inferiori, în care acțiunea grupei carboxil este predominantă în moleculă, sînt miscibili cu apa; acizii superiori, în care radicalul de hidrocarbură fiind mare, este predominant față de grupa carboxil, nu sînt solubili în apă (deoarece radicalul nu are afinitate pentru apă, adică este hidrofob).

În soluție apoasă pot exista însă și dimeri de structură liniară (II).

Proprietăți chimice. După cum s-a arătat, atomul de hidrogen din grupa carboxil poate fi înlocuit cu metale, ca și în cazul alcoolilor și fenolilor. Din cauza efectului de conjugare a electronilor π din grupa carboxil,

legătura O—H este slăbită şi atomul de hidrogen se poate desprinde sub formă de proton :



În soluţii apoase, acizii monocarboxilici saturaţi şi sărurile lor se *ionizează* ca şi acizii minerali :



Tabela 17

Constanta de aciditate a unor acizi monocarboxilici saturaţi

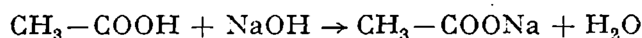
Acidul	K_a	Acidul	K_a
Acid formic	$2,1 \cdot 10^{-4}$	Acid valerianic	$1,38 \cdot 10^{-5}$
Acid acetic	$1,8 \cdot 10^{-5}$	Acid capronic	$1,32 \cdot 10^{-5}$
Acid propionic	$1,32 \cdot 10^{-5}$	Acid benzoic	$6,40 \cdot 10^{-5}$
Acid butiric	$1,54 \cdot 10^{-5}$		

Acizii carboxilici sînt acizi slabi ; tăria lor scade cu numărul atomilor de carbon din moleculă. Numai acidul formic şi acidul benzoic sînt acizi mai tari. Valoarea constantei de aciditate a acizilor monocarboxilici saturaţi este de ordinul 10^{-5} (tabela 17).

La *electroliză*, anionii organici $R-COO^-$ pierd sarcina lor ; radicalul liber R—COO, rezultat, se descompune : se degajă CO_2, iar radicalul de hidrocarbură R· se stabilizează prin dimerizare, R—R. Aceasta este, de altfel, *metoda lui Kolbe* (1849) pentru prepararea alcanilor.

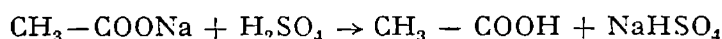
La *încălzire*, acizii monocarboxilici sînt rezistenţi, spre deosebire de sărurile lor, care se descompun.

Cu *hidroxizi*, *oxizi* sau *carbonaţi de metale*, acizii monocarboxilici saturaţi formează săruri :

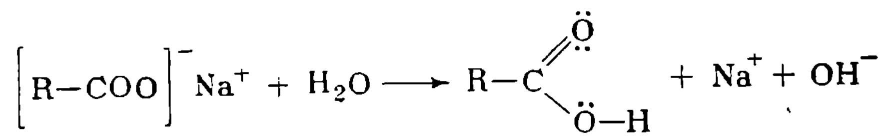




Acestea sînt solubile în apă, cu excepţia unor săruri ale metalelor grele. Prin tratarea sărurilor acizilor organici cu un acid mineral se regenerează acidul organic :



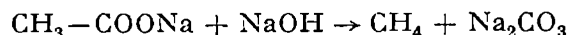
Sărurile alcaline ale acizilor organici în soluție apoasă hidrolizează alcalin :



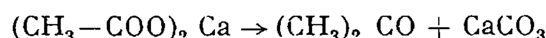
Topite cu hidroxizi alcalini, trec în hidrocarbura corespunzătoare radicalului de hidrocarbură din moleculă :



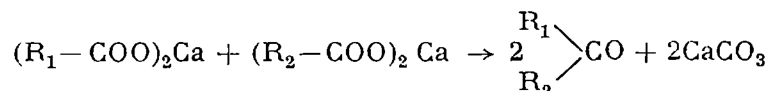
De exemplu, prin topirea acetatului de sodiu cu hidroxid de sodiu rezultă metan :



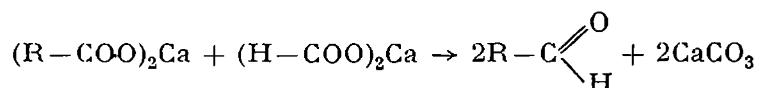
Sărurile de calciu (sau de bariu) ale acizilor alifatici prin distilare uscată trec în cetone. Se reamintește prepararea acetonei din acetat de calciu :



De asemenea, se știe că prin încălzirea unui amestec format din sărurile de calciu a doi acizi rezultă cetone cu doi radicali diferiți :

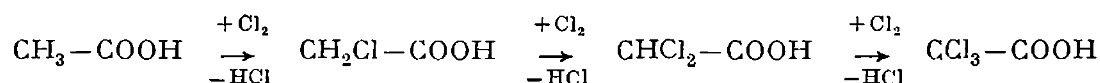


Dacă una din săruri este formiatul de calciu, se obțin aldehide :

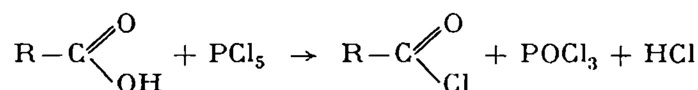


La *oxidare* și *reducere*, acizii monocarboxilici saturați sînt rezistenți, cu excepția acidului formic. Cu agenți de oxidare energici însă, molecula este distrusă. Tot așa, în condiții foarte energice de reducere, de exemplu cu hidrogen sub presiune, în prezență de catalizatori, acizii pot fi reduși pînă la alcooli sau, uneori, pînă la hidrocarburi.

Agenții de halogenare nu acționează la rece asupra acizilor monocarboxilici saturați. La cald se produce o substituție, care poate fi progresivă, însă în radicalul de hidrocarbură a acidului, și nu în grupa funcțională. De exemplu, prin clorurarea acidului acetic se obțin acizii monoclor- diclor- și triclor-acetic :

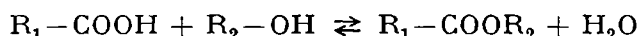


Dacă însă, acizii monocarboxilici saturaţi sînt trataţi cu halogenuri de fosfor, chiar la rece, acestea reacţionează cu grupa funcţională, substituind grupa —OH din —COOH cu un atom de halogen; rezultă derivaţi funcţionali ai acizilor, anume *halogenuri acide*:



În mod analog reacţionează şi PBr_5.

Cu *alcoolii*, acizii organici formează *esteri*:



În general, de la acizii organici derivă un număr mare de derivaţi funcţionali (ei sînt studiaţi în subcapitolele următoare).

ACIZI MONOCARBOXILICI SATURAŢI MAI IMPORTANŢI

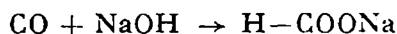
Acidul formic sau *acidul metanoic*, H—COOH, se găseşte în natură în acele verzi ale pinilor şi brazilor, în frunzele urzicilor, cum şi în secreţiile furnicilor (de unde provine numele).

El se poate prepara prin diferite metode, ca de exemplu, prin oxidarea metanolului, respectiv a formaldehidei, sau prin hidroliza cloroformului:

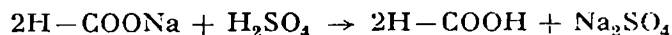


O metodă generală de preparare a acidului formic, aplicată industrial, este *sinteza lui M. Berthelot* (1855), anume reacţia între oxid de carbon şi hidrogen.

În industrie, se trece oxidul de carbon peste hidroxid de sodiu încălzit la 120—130°C şi 7—9 at:



Formiatul de sodiu obţinut este tratat apoi cu acid sulfuric, care pune în libertate acidul formic:



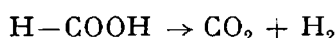
Sulfatul de sodiu, format în reacţie ca subprodus, se separă, iar acidul formic se distilă în vid.

În unele uzine chimice de la noi din ţară, se produce acid formic şi acid oxalic, pe linia chimizării gazului metan.

Acidul formic este un lichid incolor, puţin mai greu decît apa ($d = 1{,}220$); are miros pătrunzător, caracteristic şi acţiune iritantă asupra

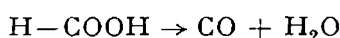
pielii. Este solubil în apă în orice proporție. Fierbe la 100,5°C și se solidifică la 8,4°C. Este un acid mai tare decît omologii lui (v. tabela 16).

Acidul formic se descompune, la temperatura obișnuită, în prezență de catalizator (Pt sau Pd) sau prin încălzire la 160°C, în bioxid de carbon și hidrogen :



$$H-COOH \rightarrow CO_2 + H_2$$

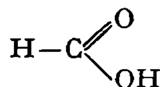
Tratat cu acid sulfuric, la slabă încălzire, acidul formic se descompune în oxid de carbon și apă :



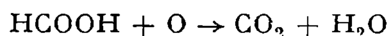
$$H-COOH \rightarrow CO + H_2O$$

Aceasta este o metodă de laborator pentru prepararea oxidului de carbon pur.

Acidul formic are proprietăți diferite de ale omologilor lui superiori, ceea ce se explică prin faptul că, avînd un atom de hidrogen legat direct de atomul de carbon din grupa carboxil, el este în același timp aldehidă și alcool (hidroxi-aldehidă):

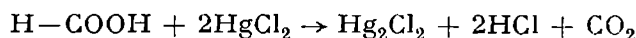


Ca și aldehidele, acidul formic se oxidează cu ușurință :

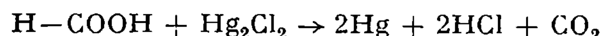


$$HCOOH + O \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Din această cauză, acidul formic are putere reducătoare. Astfel, reduce sărurile de argint în soluție amoniacală pînă la argint metalic, sau clorura mercurică pînă la clorură mercuroasă sau chiar mercur :



$$H-COOH + 2HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + 2HCl + CO_2$$



$$H-COOH + Hg_2Cl_2 \rightarrow 2Hg + 2HCl + CO_2$$

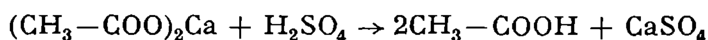
(Această reacție servește, de altfel, la identificarea acidului formic.)

Acidul formic se întrebuințează în diferite sinteze, în industria materiilor colorante, în industria textilă și în tăbăcărie.

Acidul acetic sau *acidul etanoic*, CH_3-COOH, este cunoscut din cele mai vechi timpuri. În natură este destul de răspîndit, fie în stare liberă, în secrețiile organismului animal, fie sub formă de esteri, în diferite plante.

Deși se poate prepara prin metode obișnuite de preparare a acizilor monocarboxilici saturați, industrial se preferă trei metode : 1) distilarea uscată a lemnului, 2) fermentația acetică a vinului și 3) sinteza din acetilenă.

1. Prin ***distilarea uscată a lemnului*** se obține acidul pirolignos; acesta se tratează cu lapte de var pentru formarea acetatului de calciu brut (calce cenușie), care este tratat apoi cu acid sulfuric concentrat:



$$(CH_3-COO)_2Ca + H_2SO_4 \rightarrow 2CH_3-COOH + CaSO_4$$

În unele instalații moderne, acidul pirolignos este distilat direct; se obține acid acetic brut (și metanol brut), care este apoi distilat și rectificat (fig. 79). Acidul acetic obținut are o concentrație de 75–80%.

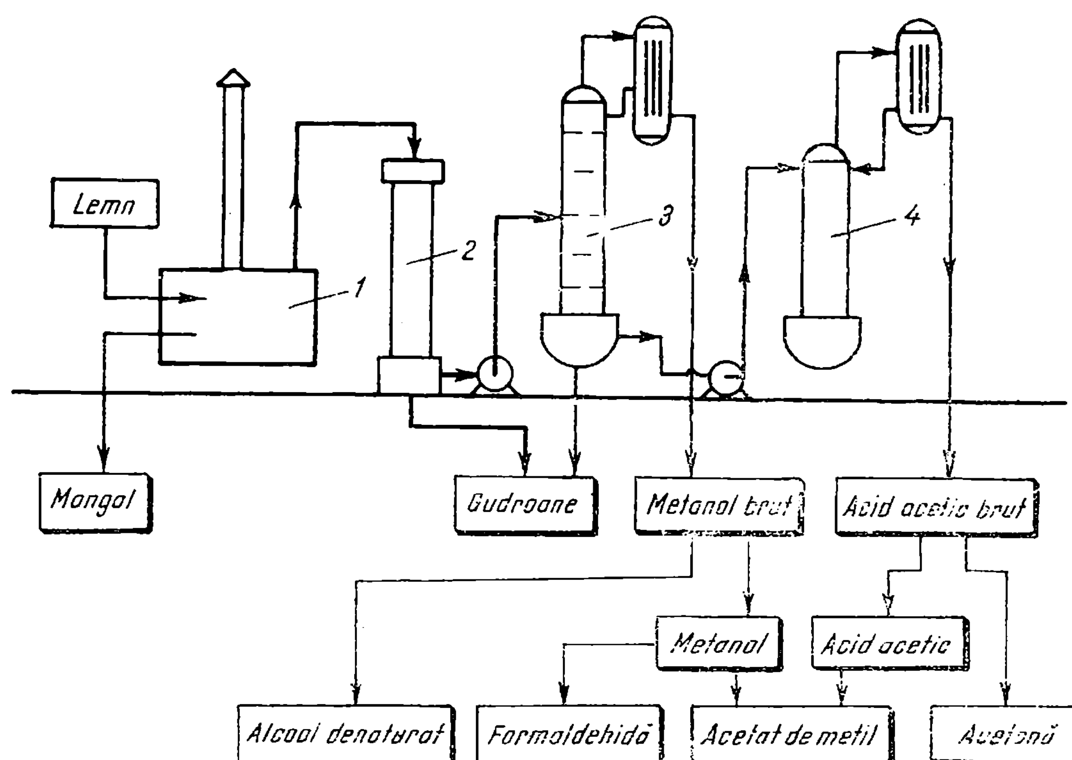
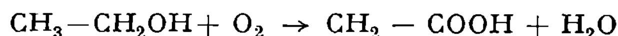


Fig. 79. Schema unei instalații de carbonizare a lemnului cu distilare: 1 – cuptor; 2 – condensator-spălător de gaze; 3 – separator de produse volatile; 4 – concentrator pentru acidul acetic.

În alte sisteme moderne, acidul acetic se extrage direct din vaporii de acid pirolignos, prin spălarea acestora cu acetat de etil sau cu ulei de gudroane de lemn (care este un dizolvant selectiv al acidului acetic). Amestecul de ulei din gudroane de lemn și acid acetic este apoi separat prin distilare în coloane de fracționare.

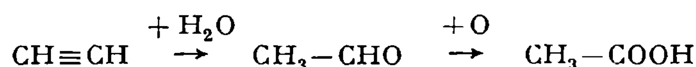
2. Prin *fermentația alcoolului etilic* în soluție diluată sau a lichidelor alcoolice, cum este vinul, se obține un acid acetic de 3–6% concentrație, folosit în alimentație (oțet). Fermentația se produce sub influența unor

bacterii speciale (*Bacterium aceti*) care catalizează oxidarea alcoolului cu oxigenul din aer :



$$CH_3-CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_2 - COOH + H_2O$$

3. Pentru prepararea acidului acetic *prin sinteză*, se folosește ca materie primă *acetilena*. Aceasta este trecută întîi în acetaldehidă (prin hidratare) și apoi oxidată cu oxigen sau aer, la 60°C, în prezență de catalizator (acetat de mangan) :



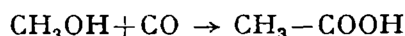
$$CH \equiv CH \xrightarrow{+H_2O} CH_3-CHO \xrightarrow{+O} CH_3-COOH$$

Acidul acetic obținut are o concentrație de 95—97%.

După un alt procedeu, oxidarea se face cu aer la 40°C în prezență de acetat de cupru și acetat de cobalt ; acidul acetic rezultat este amestecat cu anhidridă acetică și apă, de care se separă prin distilare.

La noi în țară se obține acid acetic prin oxidarea acetaldehidei, la Uzinele chimice Rîșnov, după un procedeu discontinuu, și la Combinatul chimic Craiova, după un procedeu continuu.

O altă materie primă pentru producerea acidului acetic prin sinteză o constituie *metanolul*. Conversia metanolului cu oxid de carbon, la acid acetic (*W. Reppe*) :



$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3-COOH$$

are loc la 250°C și 650 at, în fază lichidă, în prezență de apă ; catalizatorul este un oxid de cobalt.

Acidul acetic în stare anhidră, numit și *acid acetic glacial*, se obține prin rectificarea acidului tehnic în coloane. El este un lichid incolor, care fierbe la 118,2°C și se solidifică la 16,6°C, trecînd într-o masă cristalină albă, asemănătoare cu gheața. Este miscibil cu apa în orice proporții, cu contracție de volum ; de asemenea este miscibil cu benzen, eter, alcool.

Acidul acetic prezintă toate proprietățile chimice obișnuite ale acizilor monocarboxilici saturați.

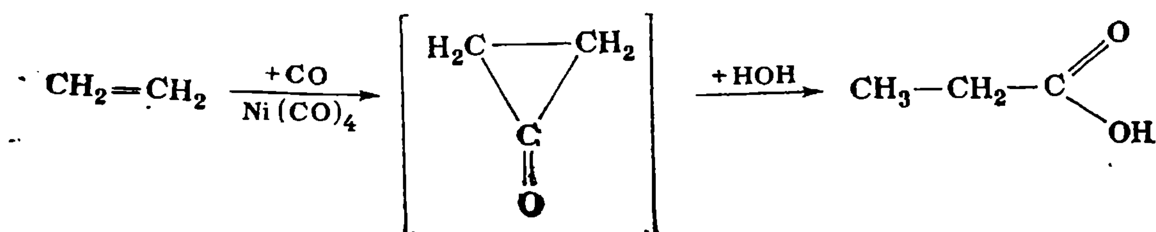
Acidul acetic este un produs important pentru industrie. El este întrebuințat la prepararea unor coloranți, a unor medicamente (de exemplu aspirina), a mătăsii artificiale „acetat", a fibrelor sintetice (acetatul de vinil) și a peliculelor fotografice neinflamabile (acetatul de celuloză). Se folosește de asemenea în alimentație (drept condiment), pentru conservarea unor alimente (murături și marinate) și pentru prepararea unor esențe aromate pentru cofetărie și parfumerie.

Foarte importante sînt sărurile acidului acetic, *acetații*.

Acetatul de sodiu, $CH_3-COONa \cdot 3H_2O$, este folosit în stare anhidră la fabricarea anhidridei acetice ; *acetații de fier*, $(CH_3-COO)_3Fe$, *de aluminiu* și *de crom* se folosesc în vopsitoria textilă, ca mordanți ; *acetatul de plumb*, $(CH_3-COO)_2Pb \cdot 3H_2O$, se folosește ca pigment alb, iar *acetatul bazic de plumb*, $(CH_3-COO)_2Pb \cdot Pb(OH)_2$, se utilizează în medicină sub numele de „apă de plumb"; *acetatul bazic de cupru*, $(CH_3-COO)_2Cu \cdot Cu(OH)_2$, este un pigment verde, cunoscut sub numele de *„verde de cupru"*, iar combinația dintre acetatul de cupru și arsenitul de cupru, *aceto-arsenitul de cupru*, $(CH_3-COO)_2Cu \cdot 3Cu(AsO_2)_2$, cunoscut sub numele de *„verde de Paris"* sau *„verde de Schweinfurth"*, este un insecticid puternic pentru horticultură.

Acesta se fabrică la noi la uzinele de îngrășăminte chimice de la Valea Călugărească.

Acidul propionic, CH_3-CH_2-COOH, apare în cantități mici în oțetul de lemn sau se prepară prin oxidarea *n*-propanolului. Industrial, se obține prin carbonilarea etilenei cu oxid de carbon și apă, în prezență de carbonil de nichel :



Este un lichid miscibil cu apa, incolor și cu miros pătrunzător.

Acidul butiric există sub forma a doi izomeri : *acidul n-butiric* și *acidul izobutiric.*

Acidul n-butiric, C_3H_7-COOH, se găsește sub formă de esteri ai glicerinei în untul proaspăt; cînd este pus în libertate din esteri, el imprimă untului mirosul caracteristic de rînced.

Acidul butiric se prepară prin fermentația zaharurilor cu *Bacilus butyricus* sau prin oxidarea aldehidei respective cu aer și acetat de mangan.

Acidul izobutiric sau *metilpropanoic*, $(CH_3)_2CH-COOH$, se găsește în plante. Esterii lui sînt componenți ai unor uleiuri eterice. Avînd în moleculă un atom de carbon terțiar, este oxidabil; prin oxidare trece în acetonă și bioxid de carbon, proprietate care îl deosebește de acidul butiric normal.

Esterii acidului butiric se folosesc în industria materialelor plastice.

Acizii grași superiori mai importanți sînt: *acidul palmitic*, $C_{15}H_{31}-COOH$, și *acidul stearic*, $C_{17}H_{35}-COOH$. Ei se găsesc în grăsimi sub formă de esteri ai glicerinei. Prin scindarea esterilor se obține glicerină și un amestec de acizi grași corespunzători. Acest proees hidrolitic se numește *saponificare* (v. *„Grăsimi"*).

De obicei prin saponificarea grăsimilor se obține un amestec de acizi grași de consistență moale, deoarece conține și un acid din seria nesaturată,

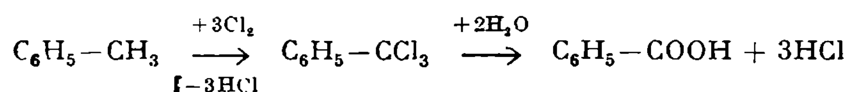
acidul oleic, $C_{17}H_{33}-COOH$, care este lichid. El se îndepărtează prin presare; masa solidă rămasă, formată din acid palmitic și acid stearic, se numește *stearină* și se folosește la fabricarea lumînărilor.

În ultimul timp, prin oxidarea alcanilor superiori cu oxigenul din aer s-au putut fabrica acizi grași superiori.

Acizii grași superiori sînt insolubili în apă. Cu hidroxizi alcalini sau chiar cu carbonați alcalini, formează săruri; sărurile acizilor grași superiori se numesc *săpunuri*.

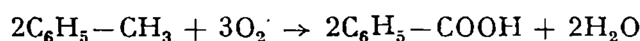
Acidul benzoic, C_6H_5-COOH, se găsește în natură în unele rășini vegetale (balsam de Tolu, balsam de Peru, stirax etc.), fie în stare liberă, fie sub formă de esteri.

Industrial, acidul benzoic se prepară din toluen; acesta, prin clorurare, este trecut în feniltriclormetan, care apoi este hidrolizat:



$$C_6H_5-CH_3 \xrightarrow[-3HCl]{+3Cl_2} C_6H_5-CCl_3 \xrightarrow{+2H_2O} C_6H_5-COOH + 3HCl$$

O altă metodă industrială este oxidarea directă a toluenului cu acid azotic, cu amestec cromic, ori cu permanganat de potasiu:



$$2C_6H_5-CH_3 + 3O_2 \rightarrow 2C_6H_5-COOH + 2H_2O$$

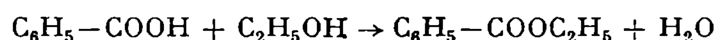
Acidul benzoic este o substanță cristalină, foarte solubilă în apă caldă, dar puțin solubilă în apă rece, din care cauză poate cristaliza cu ușurință prin răcirea soluției apoase. Cristalele sînt aciculare sau lamelare și se topesc la 121,7°C. Înainte de topire, sublimează. Vaporii lui au miros specific și irită căile respiratorii.

Cu hidroxizi alcalini, acidul benzoic formează săruri, numite *benzoați*. Aceștia au proprietăți asemănătoare cu sărurile acizilor monocarboxilici saturați din seria alifatică. Astfel, prin topirea benzoatului de sodiu cu hidroxid de sodiu se obține benzen:



$$C_6H_5-COONa + NaOH \rightarrow C_6H_6 + Na_2CO_3$$

Cu alcoolii, acidul benzoic formează *esteri*:



$$C_6H_5-COOH + C_2H_5OH \rightarrow C_6H_5-COOC_2H_5 + H_2O$$

Cu pentaclorură de fosfor, acidul benzoic formează clorura acidului benzoic, numită *clorura de benzoil*:



$$C_6H_5-COOH + PCl_5 \rightarrow C_6H_5-COCl + POCl_3 + HCl$$

Acidul benzoic ca și benzoatul de sodiu, sînt folosiți pentru prepararea unor materii colorante, ca antiseptice în medicină și la conservarea alimentelor.

Acizii naftenici se găsesc în diverse fracțiuni de petrol, de unde pot fi separați. Ei sînt în general derivați ai cicloalcanilor (naftenelor, de unde și numele de acizi naftenici). S-au identificat însă și acizi derivați de la alcani.

După structura moleculei lor, acizii naftenici pot fi clasificați în:

— acizi cu 6 și 7 atomi de carbon, cu catenă liniară:

— acizi cu 8—12 atomi de carbon, cu un singur inel ciclopentanic;

— acizi cu mai mult de 12 atomi de carbon, cu două inele ciclopentanice.

Cea mai mare parte din acizii naftenici au grupa carboxil legată de catena alcanică laterală ($-CH_2-COOH$) și foarte puțini o au legată direct de inelul ciclopentanic ($>CH-COOH$).

Motorina și uleiurile ușoare distilate din petroluri asfaltoase conțin acizi naftenici cu formulele brute $C_8H_{15}-COOH \ldots C_{10}C_{19}-COOH$ (corespunzătoare formulei generale $C_nH_{2n-1}-COOH$). În anumite petroluri, în fracțiunea care distilă între 180 și 220°C s-au găsit acizi cu două inele ciclopentanice, cu formulele $C_{12}H_{21}-COOH$ și $C_{13}H_{23}-COOH$, iar dintr-un ulei greu al unui petrol romînesc s-a izolat acidul $C_{19}H_{35}-COOH$.

Din fracțiunile distilate în care se găsesc, acizii naftenici se pot separa, prin tratarea acestora cu soluții de hidroxizi alcalini și acidularea leșiilor rezultate. Ei se găsesc în proporții diferite în fracțiunile mai grele. Ca exemplu se dau proporțiile de acizi naftenici separați din fracțiunile de distilare a unui petrol românesc:

— benzină grea	0,06%	motorină	0,98%
— petrol I	0,17%	ulei ușor	4,50%
— petrol II	0,90%	ulei greu	3,28%

Acizii naftenici sînt substanțe lichide (foarte rar solide), vîscoase, incolore sau slab gălbuie; au miros neplăcut, persistent. Sînt folosiți în locul acizilor grași, la fabricarea săpunurilor. Săpunurile de acizi naftenici au calități bune de spălare, însă din cauza mirosului lor, acizii naftenici nu pot fi folosiți singuri, ci numai în amestec (20—30%) cu grăsimi vegetale sau animale. Sărurile lor, *naftenații* (de cupru, magneziu, aluminiu, plumb, mangan și cobalt), se folosesc drept catalizatori în diferite procese de oxidare, de exemplu la fabricarea vernisului; naftenatul de cupru dizolvat în fracțiuni medii de petrol este utilizat pentru proprietățile lui fungicide.

La noi în țară se extrag acizi naftenici și naftenați metalici din leșiile reziduale ce rezultă de la prelucrarea petrolului.

ACIZI DICARBOXILICI SATURAŢI

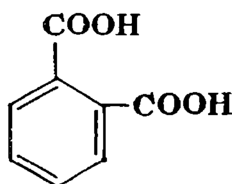
Structură şi nomenclatură. Acizii dicarboxilici conţin în molecula lor două grupe funcţionale —COOH. Cel mai simplu acid dicarboxilic din seria alifatică este acidul etandicarboxilic (acidul etandioic), HOOC—COOH, cunoscut sub numele de *acid oxalic*.

În afară de denumirile raţionale, acizii dicarboxilici saturaţi alifatici mai au şi denumiri uzuale :

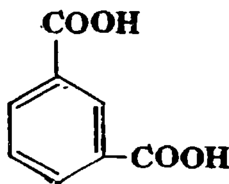
Formula	*Denumire uzuală*
HOOC—COOH	acid oxalic
HOOC—CH_2—COOH	acid malonic
HOOC—$(CH_2)_2$—COOH	acid succinic
HOOC—$(CH_2)_3$—COOH	acid glutaric
HOOC—$(CH_2)_4$—COOH	acid adipic
HOOC—$(CH_2)_5$—COOH	acid pimelic
HOOC—$(CH_2)_6$—COOH	acid suberic
HOOC—$(CH_2)_7$—COOH	acid acelaic
HOOC—$(CH_2)_8$—COOH	acid sebacic

Distanţa dintre grupele carboxil se indică prin litere greceşti sau prin cifre. Astfel, acidul oxalic este acidul α-sau 1,2-dicarboxilic, acidul malonic este acidul β-sau 1,3-dicarboxilic.

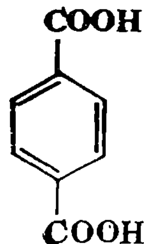
În seria aromatică, cel mai important acid dicarboxilic este *acidul ftalic*, $C_6H_4(COOH)_2$, respectiv cei trei izomeri : *orto*, *meta* şi *para* :



Acid ftalic

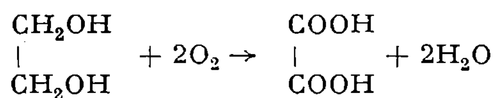


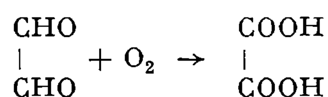
Acid izoftalic



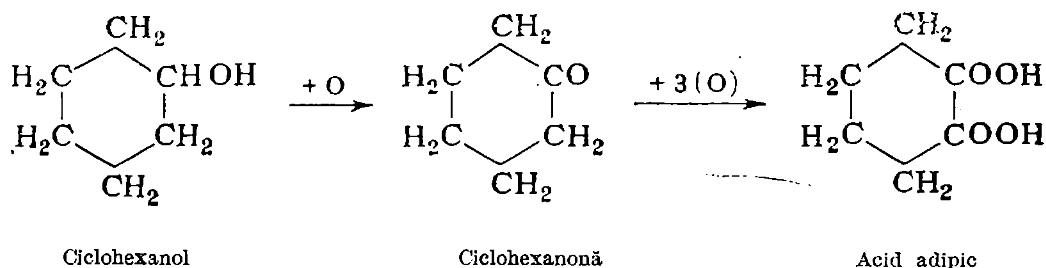
Acid tereftalic

Metode de preparare. Prepararea acizilor dicarboxilici saturaţi se poate face în multe cazuri prin metodele folosite pentru acizii monocarboxilici saturaţi. Astfel, *oxidarea* este o metodă aplicată la seria alifatică şi în seria aromatică. De exemplu, prin oxidarea glicolului sau glioxalului se obţine acidul oxalic :



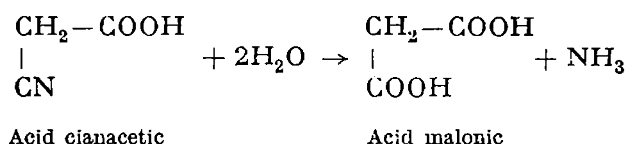


Prin oxidarea ciclohexanolului sau ciclohexanonei se obţine acidul adipic :



Prin oxidarea celor trei xileni se obţin acizii ftalici corespunzători.

Saponificarea nitrililor se poate aplica de asemenea la obţinerea acizilor dicarboxilici. Astfel, prin saponificarea acidului cianacetic se obţine acidul malonic :



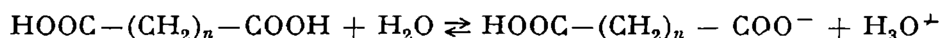
Proprietăţi. Acizii dicarboxilici saturaţi sînt substanţe cristaline, cu puncte de topire alternate, ca şi acizii monocarboxilici saturaţi, adică acizii cu număr par de atomi de carbon în moleculă se topesc la temperaturi mai ridicate decît vecinii lor cu număr impar.

Solubilitatea în apă scade o dată cu masa moleculară a substanţei. Acizii cu număr impar de atomi de carbon sînt mai solubili de cît cei cu număr par.

Acizii dicarboxilici sînt mai puternic asociaţi decît acizii monocarboxilici.

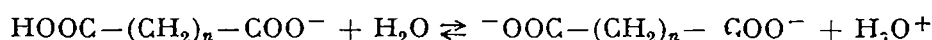
Din cauza existenţei în moleculă a două grupe carboxil, aceşti acizi sînt mai tari decît acizii monocarboxilici saturaţi.

Ionizarea acizilor dicarboxilici are loc în două etape ; întîi la o grupă carboxil şi apoi la cealaltă. Sarcina negativă a grupei $—COO^-$ rezultată prin ionizarea primei grupe carboxil:



$$HOOC-(CH_2)_n-COOH + H_2O \rightleftarrows HOOC-(CH_2)_n-COO^- + H_3O^+$$

exercită o atracţie asupra hidrogenului din a doua grupă carboxil,



$$HOOC-(CH_2)_n-COO^- + H_2O \rightleftarrows {}^-OOC-(CH_2)_n-COO^- + H_3O^+$$

din care cauză ionizarea acesteia decurge mult mai greu. Această influenţă este cu atît mai puternică cu cît grupele carboxil sînt mai apropiate ca poziţie în catenă.

Cel mai tare acid este acidul oxalic, după cum se poate vedea din tabela 18, care reprezintă constantele de aciditate ale celor două grupe carboxil din moleculele cîtorva acizi dicarboxilici.

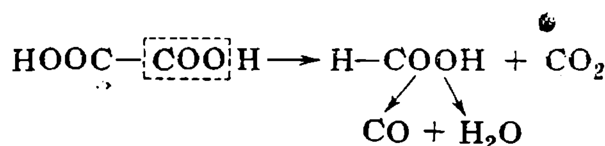
Proprietățile chimice ale acizilor dicarboxilici saturați variază după poziția relativă a grupelor carboxil. Acidul oxalic, la încălzire peste 200°C,

Tabela 18

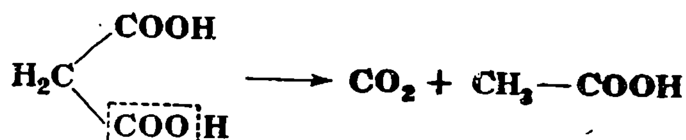
Constantele de aciditate ale celor două grupe carboxil ale unor acizi dicarboxilici

Acidul	I	II
Acid oxalic	$5{,}9 \cdot 10^{-2}$	$6{,}4 \cdot 10^{-5}$
Acid malonic	$1{,}49 \cdot 10^{-3}$	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$
Acid succinic	$6{,}4 \cdot 10^{-5}$	$3{,}3 \cdot 10^{-6}$
Acid glutaric	$4{,}5 \cdot 10^{-3}$	$3{,}8 \cdot 10^{-6}$
Acid adipic	$3{,}8 \cdot 10^{-5}$	$3{,}9 \cdot 10^{-6}$
Acid *o*-ftalic	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$4{,}7 \cdot 10^{-6}$
Acid *m*-ftalic	$2{,}9 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$

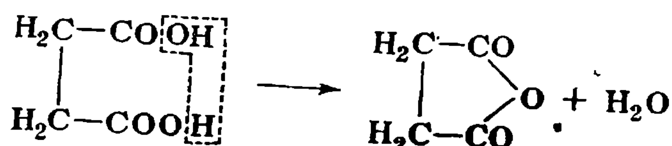
se descompune în bioxid de carbon și acid formic, care la rîndul lui poate fi scindat în oxid de carbon și apă (în prezență de acid sulfuric) :



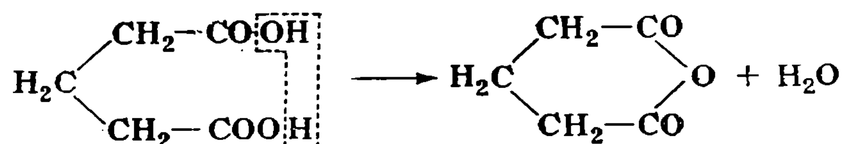
Acidul malonic, prin încălzire la 120—150°C, pierde de asemenea bioxid de carbon, dar trece în acid acetic :



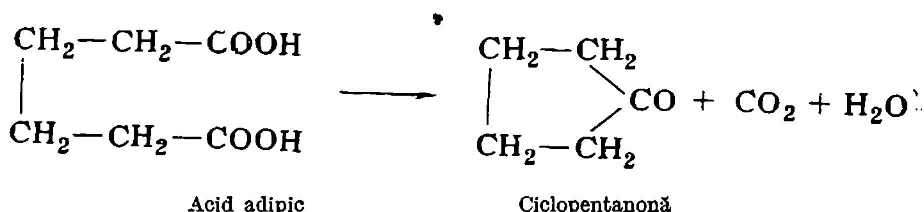
Acizii γ- și δ-dicarboxilici, în care cele două grupe carboxil sînt mai îndepărtate între ele, pierd prin încălzire o moleculă de apă și trec în anhidridele interne ciclice corespunzătoare. De exemplu, prin încălzirea acidului succinic se formează anhidrida succinică :



iar acidul glutaric este transformat în anhidridă glutarică :



Acidul adipic pierde prin încălzire, pe lîngă o moleculă de apă și o moleculă de bioxid de carbon, trecînd în cetona ciclică respectivă, ciclopentanona :



Acid adipic   Ciclopentanonă

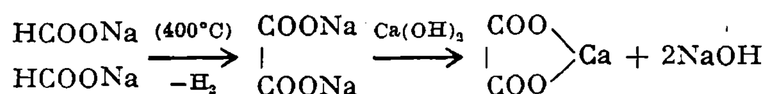
În mod similar, acidul pimelic trece în ciclohexanonă.

Acizii dicarboxilici saturați pot reacționa fie cu una din grupele funcționale, fie cu amîndouă. Ei pot forma deci săruri acide și săruri neutre, mono- și diesteri, mono- și dicloruri acide etc.

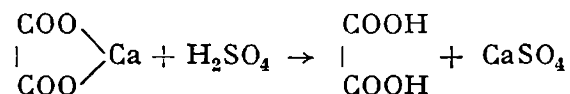
ACIZI DICARBOXILICI SATURAȚI MAI IMPORTANȚI

Acidul oxalic sau *acidul etandoic*, HOOC—COOH, cel mai important dintre acizii dicarboxilici aciclici, se găsește în foarte multe vegetale, de exemplu în unele ciuperci, alge; sub formă de oxalat acid de potasiu există în măcriș (de unde și numele acestei sări de „*sare de măcriș*"), iar ca oxalat de calciu apare uneori în vezica urinară a omului (ca „*piatră*" sau „*calculi*").

Industrial, acidul oxalic se poate prepara din formiat de sodiu. Prin încălzirea acestuia, la circa 400°C, rezultă oxalat de sodiu (și hidrogen), care se tratează cu lapte de var :



Oxalatul de calciu fiind insolubil, se filtrează și se tratează cu acid sulfuric pentru punerea în libertate a acidului oxalic :



care se separă apoi prin distilare în vid.

În practică, obținerea formiatului de sodiu, a acidului formic și a acidului oxalic se efectuează într-o singură fabricație, cu trei secții (fig. 80).

În țara noastră, oxidul de carbon necesar fabricării formiatului se obține prin oxidarea metanului, ceea ce înseamnă că acidul oxalic reprezintă pentru noi un produs de chimizare a gazului metan.

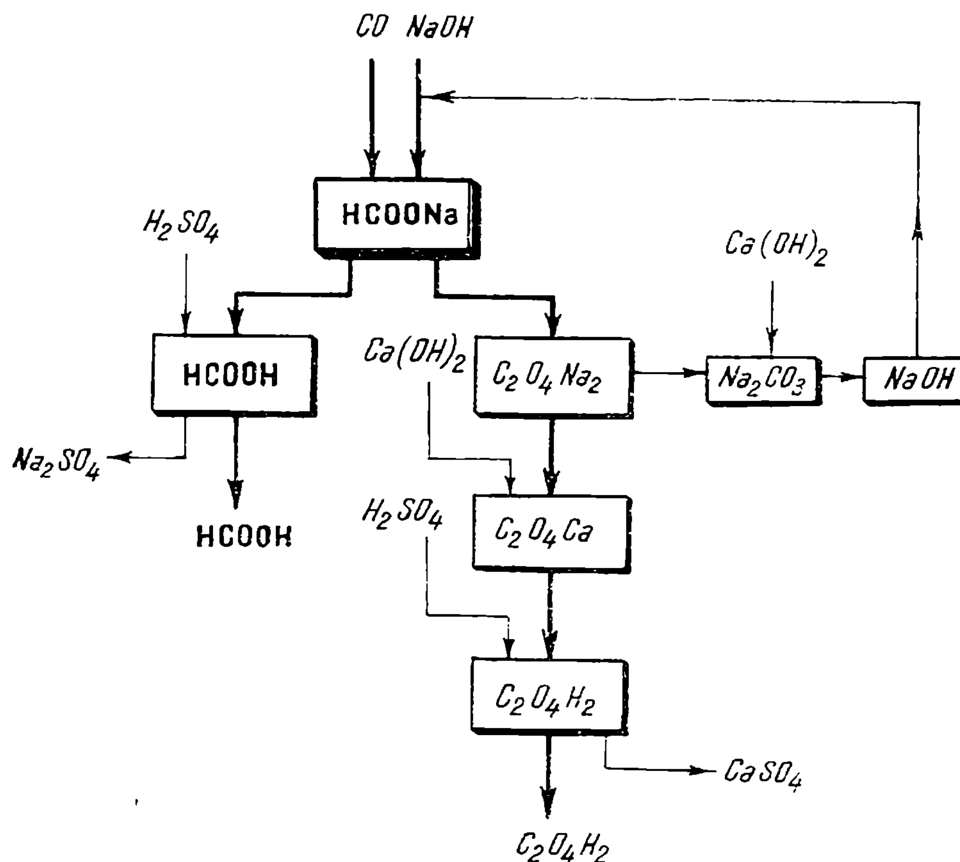


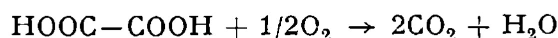
Fig. 80. Schema prelucrării oxidului de carbon la formiat de sodiu, acid formic și acid oxalic.

Acidul oxalic este o substanță solidă, incoloră, care cristalizează cu două molecule de apă. Se topește la 189,5°C. Este solubil în apă și are un gust acru, neplăcut. Este toxic.

Acidul oxalic se deosebește de ceilalți acizi dicarboxilici prin faptul că este singurul acid în care cele două grupe funcționale sînt legate direct între ele. El este un acid relativ tare.

După cum s-a arătat, prin încălzire se descompune în bioxid de carbon și acid formic, respectiv în CO, CO_2 și apă (descompunere favorizată de prezența acidului sulfuric, ca deshidratant).

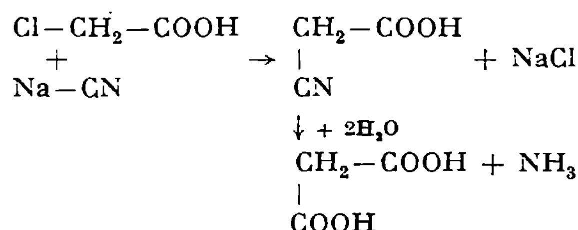
Din cauza oxidului de carbon rezultat prin descompunere, acidul oxalic are proprietăți reducătoare (spre deosebire de ceilalți acizi dicarboxilici saturați). Astfel, permanganatul de potasiu îl oxidează în soluție acidă :



$$HOOC-COOH + 1/2O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$$

Acidul oxalic, ca și unele din sărurile sale, *oxalații*, se întrebuințează ca mordant în vopsitoria textilă, cum și pentru îndepărtarea culorilor de pe unele țesături. Se mai întrebuințează și la prepararea unor coloranți și a unor produse organice. Deoarece reduce diferiți oxizi metalici fără să atace metalul, acidul oxalic se folosește la curățitul obiectelor de cupru, bronz etc.

Acidul malonic sau *acidul propandioic*, HOCC$-CH_2-$COOH, se găsește în sfeclă. Se prepară din acidul cloracetic, prin tratare cu o cianură alcalină; se obține acidul cianacetic care, prin saponificare, trece în acid malonic:

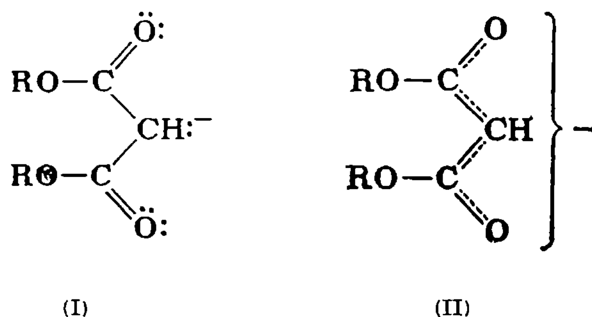


Acidul malonic este o substanță cristalină, solubilă în apă, care prin încălzire se decarboxilează, trecînd în acid acetic. Grupa $> CH_2$ din molecula acidului malonic este deosebit de reactivă.

Malonatul de etil, $C_2H_5OOC-CH_2-COOC_2H_5$, numit curent *ester malonic* — cel mai important ester al acidului malonic — se prepară prin tratarea acestui acid cu etanol, în soluție clorhidrică. Este un lichid care fierbe la 198,5°C și are miros caracteristic de fructe.

Proprietatea principală a esterului malonic este posibilitatea de a înlocui atomii de hidrogen din grupa $>CH_2$ cu unul sau doi atomi de sodiu (din cauza vecinătății grupei carboxil, care este reactivantă). Astfel, tratînd esterul malonic cu sodiu (sau alcoxid de sodiu) se înlocuiește un atom de hidrogen cu sodiu și rezultă esterul malonic sodat $[CH(COOC_2H_5)_2]^-Na^+$.

În reacțiile sale, esterul malonic sodat, $[CH(COOR)_2]^-Na^+$, se comportă ca și cînd ar avea structura (I):



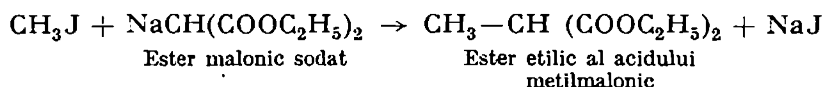
Aceasta reprezintă însă numai una din structurile limită adoptate de esterul malonic sodat sub influența reactantului (printr-un efect de

conjugare dinamic). Structura reală a anionului este reprezentată mai bine de formula II.

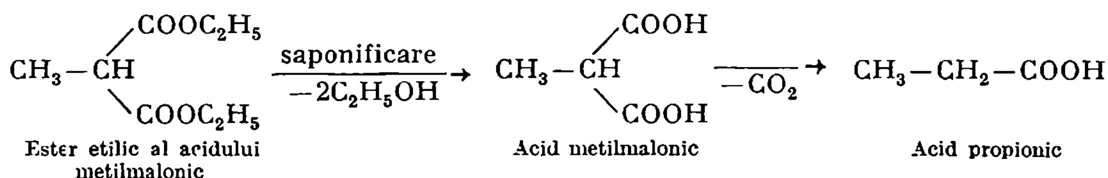
Esterul malonic sodat este punctul de plecare pentru numeroase sinteze organice.

Astfel, fiind puternic nucleofil, esterul malonic sodat se poate alchila cu ușurință.

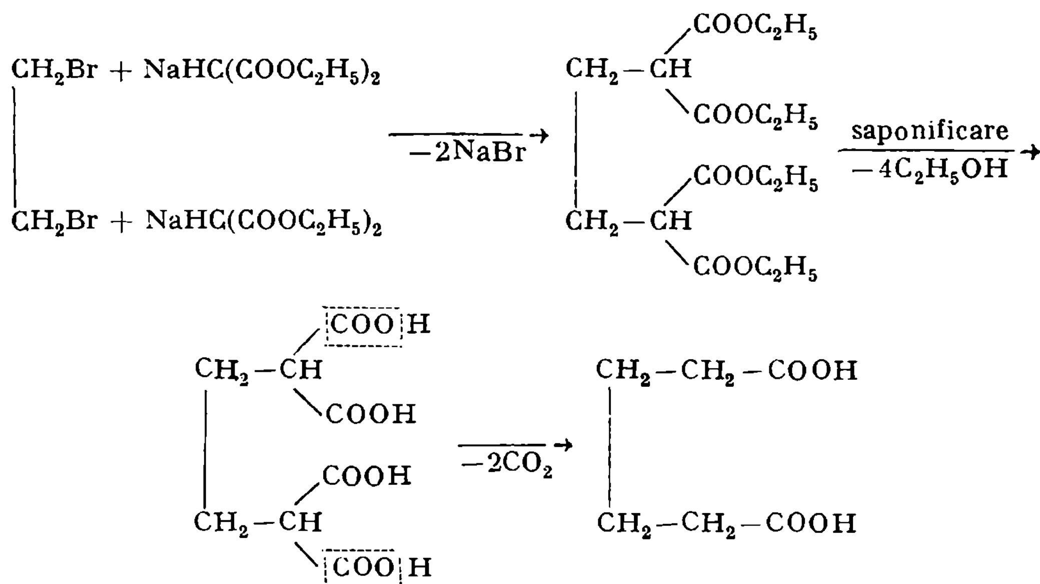
Dacă esterul malonic sodat se tratează cu un derivat monohalogenat se obține un acid monocarboxilic. De exemplu, cu iodmetan formează esterul etilic al acidului metilmalonic:



Acesta poate fi trecut în acid metilmalonic, $CH_3-CH(COOH)_2$, care, prin încălzire suferă o decarboxilare și trece în *acid propionic*, CH_3-CH_2-COOH:

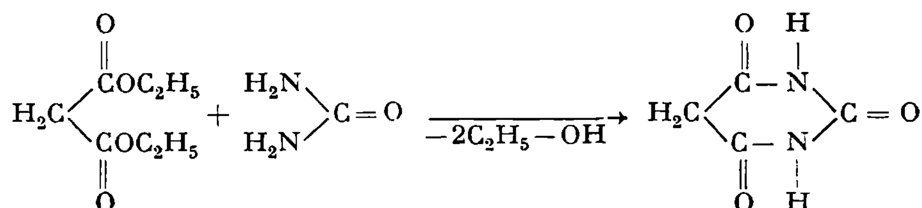


Dacă esterul malonic sodat se tratează cu un derivat dihalogenat se pot obține acizi dicarboxilici saturați. De exemplu, prin reacția dintre esterul malonic sodat și 1,2-dibrometan se obține *acidul adipic*, $HOOC-(CH_2)_4-COOH$:

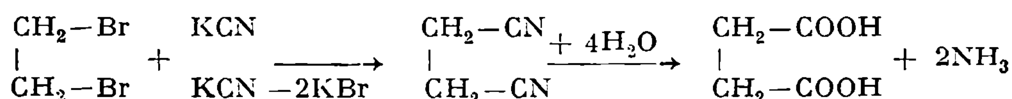


Sînt și alte metode de preparare a acizilor dicarboxilici saturați, pornind tot de la esterul malonic.

O reacție importantă a esterului malonic (și a produșilor săi de substituție) este condensarea cu ureea, cînd rezultă o amidă ciclică, *acidul barbituric* :



Acidul succinic sau *acidul butandioic*, $HOOC-(CH_2)_2-COOH$, se găsește în chihlimbar, în cîteva varietăți de cărbune și în unele plante; se produce în cantități mici în timpul fermentației alcoolice. El se prepară din dibrometan și cianură de potasiu; se obține dinitrilul acidului succinic, care, prin saponificare, formează acidul succinic :



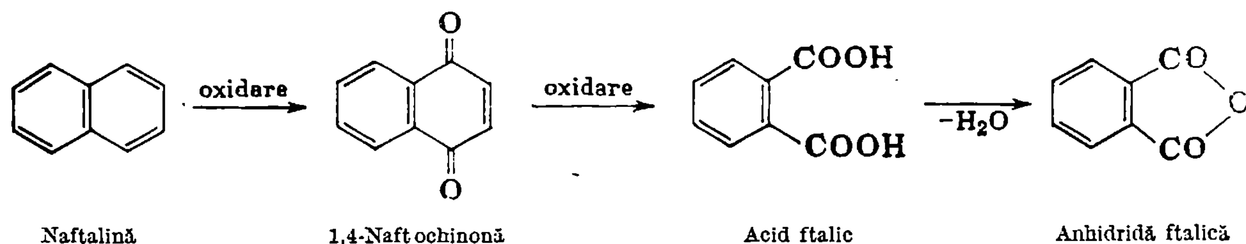
Acidul succinic este o substanță cristalină care se topește la 185°C și fierbe la 235°C. Prin încălzire puternică trece în anhidridă succinică. Este puțin solubil în apă, dar solubil în eter. Se folosește în industrie — la fabricarea produselor intermediare — și în farmaceutică.

Acidul adipic, $HOOC-(CH_2)_4-COOH$, se poate prepara din ciclohexanol sau ciclohexanonă, prin oxidare.

Industrial se mai poate prepara și din fenol, care este trecut într-un amestec de ciclohexanol și ciclohexanonă.

Acidul adipic se folosește în cantități mici în industria alimentară, și anume în panificație și la prepararea limonadelor. Importanță mare are însă în industria materialelor plastice, deoarece este întrebuințat la prepararea rășinilor poliamidice de tip nylon (relon).

Acizii ftalici, adică *acizii benzendicarboxilici*, $C_6H_4(COOH)_2$, în special *acidul ftalic* propriu-zis (acidul benzen-*o*-dicarboxilic, acidul *o*-ftalic), sînt singurii acizi dicarboxilici mai importanți. Acidul *o*-ftalic se prepară prin oxidarea naftalinei cu permanganat de potasiu sau amestec sulfocromic :



Industrial, oxidarea se face cu aer la circa 400°C, în prezența pentoxidului de vanadiu drept catalizator. (În loc de naftalină se poate folosi și *o*-xilen, obținut prin aromatizarea unor fracțiuni petroliere sau separat din gudroanele cărbunilor de pămînt.) O metodă mai veche indică oxidarea naftalinei cu ajutorul acidului sulfuric fumans, în prezență de sulfat de mercur(II) drept catalizator. Oricare ar fi metoda, acidul ftalic se obține în amestec de anhidridă ftalică.

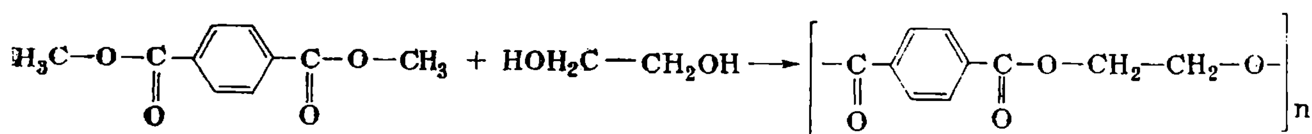
Acidul ftalic este o substanță cristalină, puțin solubilă în apă, dar solubilă în dizolvanți organici. Înainte de topire pierde o moleculă de apă și se transformă în anhidridă ftalică. Se folosește în industria materiilor colorante și în diferite sinteze organice; cu alcooli polihidroxilici formează poliesteri, folosiți ca rășini alchidice în industria lacurilor.

Acidul tereftalic (*acid benzen-p-dicarboxilic*) se obține prin oxidarea *p-xilenului*, sau prin încălzirea ftalatului de potasiu la 400°C în atmosferă de CO_2 și la 20 at:



Este o substanță cristalină, greu solubilă în apă și în dizolvanți organici. Acidul tereftalic este utilizat în industria chimică la fabricarea fibrei sintetice poliesterice cunoscută sub numele de *terilen* (Anglia), *tergal* (Franța), *teron* (R.S. România), care este un excelent înlocuitor al lînei.

Teronul se obține din tereftalat de metil cu etilenglicol:



ACIZI MONOCARBOXILICI NESATURAȚI

Structură și nomenclatură. Acizii monocarboxilici nesaturați conțin o dublă legătură în radicalul de hidrocarbură de care este legată grupa carboxil. Cel mai simplu reprezentant este acidul propenoic, $CH_2=CH-COOH$, cunoscut curent sub numele de *acid acrilic*.

De la butenă derivă trei acizi izomeri diferiți: acidul corespunzător 1-butenei este *acidul vinilacetic*, $CH_2=CH-CH_2-COOH$, acidul corespunzător 2-butenei este *acidul crotonic*, $CH_3-CH=CH-COOH$, iar acidul corespunzător izobutenei (2-metilpropenei) este *acidul metacrilic*, $CH_2=C(CH_3)-COOH$.

Dintre acizii cu număr mare de atomi de carbon în moleculă, important este *acidul oleic*, $C_{17}H_{33}COOH$, un component al grăsimilor.

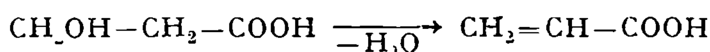
Pentru indicarea poziției dublei legături față de grupa carboxil, se notează cu α, β, γ, ... atomii de carbon între care se găsește dubla legătură. De exemplu, acidul crotonic, $CH_3-\overset{\beta}{C}H=\overset{\alpha}{C}H-COOH$, este un acid α,β-nesaturat, iar acidul vinilacetic, $\overset{\gamma}{C}H_2=\overset{\beta}{C}H-\overset{\alpha}{C}H_2-COOH$, este un acid β,γ-nesaturat.

Metode de preparare. Prepararea acestor acizi se face fie prin introducerea unei duble legături în molecula unui acid monocarboxilic saturat, fie prin introducerea grupei funcționale $-COOH$ într-o substanță care conține dubla legătură.

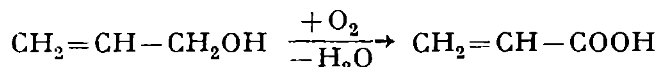
1. *Eliminarea unei molecule de hidracid dintr-o moleculă de acid halogenat* (sub acțiunea unor baze) este o metodă generală pentru prepararea acizilor monocarboxilici nesaturați. În modul acesta, acidul β-clorpropionic, CH_2Cl-CH_2-COOH, poate servi la prepararea acidului acrilic :



2. *Eliminarea unei molecule de apă dintr-o moleculă de hidroxiacid* (cu catalizatori acizi) este de asemenea o metodă generală pentru prepararea acizilor monocarboxilici nesaturați. De exemplu, din acidul β-hidroxipropionic, CH_2OH-CH_2-COOH, se obține în modul acesta acidul acrilic :



3. *Oxidarea alcoolilor nesaturați sau aldehidelor nesaturate* în condiții speciale (ca să nu atace dubla legătură $C=C$) constituie o altă metodă de preparare a acizilor monocarboxilici nesaturați. Așa se poate prepara acidul acrilic și din alcool alilic :



(În mod curent se protejează, intermediar, dubla legătură prin adiția unui reactiv, care apoi se elimină după oxidare.)

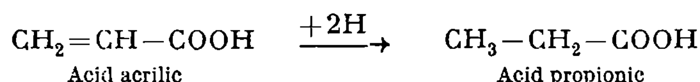
4. *Condensarea crotonică a aldehidelor sau cetonelor cu acizi sau derivați funcționali ai acizilor* este o metodă folosită și industrial pentru prepararea unor acizi monocarboxilici nesaturați.

Proprietăți. Acizii monocarboxilici nesaturați sînt substanțe lichide sau cristaline ; solubilitatea lor în apă scade cu creșterea masei moleculare.

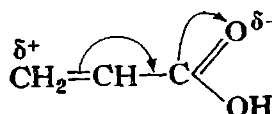
Acești acizi sînt mai tari decît acizii monocarboxilici saturați respectivi, și anume, cu atît mai tari, cu cît dubla legătură $C=C$ este mai aproape de grupa carboxil și cu cît numărul atomilor de carbon este mai mic.

Acizii monocarboxilici nesaturați prezintă atît proprietățile generale ale acizilor saturați, cît și proprietățile dublei legături. Astfel, ca orice acid carboxilic, formează săruri, anhidride, cloruri acide, esteri etc. Dubla legătură favorizează reacțiile de adiție care variază cu poziția relativă a dublei legături.

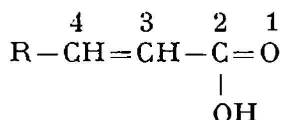
1. *Hidrogenarea acizilor nesaturați* duce la formarea acizilor saturați respectivi. Ea se efectuează catalitic, ca la oricare hidrocarbură nesaturată. Cînd dubla legătură se găsește în poziția α, β, —cum sînt acizii acrilic sau crotonic — hidrogenarea se poate face și cu hidrogen activ, prin tratarea acidului (respectiv a sării lui de sodiu) cu amalgam de sodiu, în soluție apoasă :



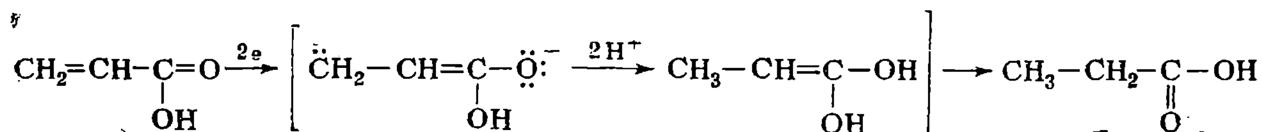
Această reactivitate deosebită se datorește existenței în moleculă a două duble legături conjugate ; legătura C=C și legătura C=O din grupa carboxil :



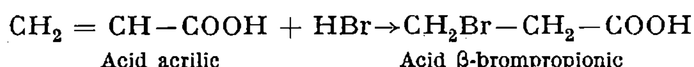
Ca urmare, adiția se produce ușor atît la atomul de oxigen al grupei carboxil, cît și la atomul de carbon mai îndepărtat al dublei legături (pozițiile 1,4 dintr-un sistem de duble legături conjugate) :



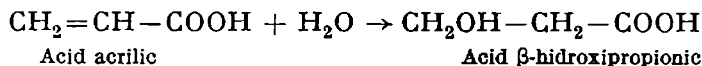
De exemplu, la hidrogenarea acidului acrilic, se consideră că în prima etapă se formează un alcool bivalent, care însă se izomerizează imediat, trecînd în acid propionic :



2. *Acizii halogenați* sau *halogenii* reacționează la fel ca hidrogenul cu acizii monocarboxilici nesaturați :



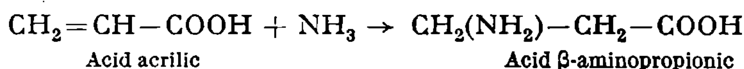
3. *Adiția apei* la acizii monocarboxilici α, β-nesaturați **duce la** formare de β-hidroxi-acizi :



$$CH_2=CH-COOH + H_2O \rightarrow CH_2OH-CH_2-COOH$$

Acid acrilic — Acid β-hidroxipropionic

4. *Amoniacul* se adiționează la acizii monocarboxilici α,β-nesaturați cu formare de β-amino-acizi :



$$CH_2=CH-COOH + NH_3 \rightarrow CH_2(NH_2)-CH_2-COOH$$

Acid acrilic — Acid β-aminopropionic

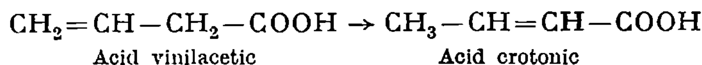
Aceasta este reacția inversă preparării acizilor α,β-nesaturați.

Se observă că adiția acizilor halogenați, a apei sau a amoniacului la dubla legătură C=C din acizii nesaturați se face contrar regulii lui Markovnikov. Aceasta se datorește efectului inductiv, atrăgător de electroni, pe care îl exercită grupa carboxil asupra dublei legături, efect care este cu atît mai puternic cu cît dubla legătură este mai aproape în catenă de grupa carboxil (cazul acizilor α,β-nesaturați) :



La acizii nesaturați în care dubla legătură este departe de grupa carboxil, acest efect nu se mai manifestă și adiția reactanților electrofili se face ca la orice alchenă.

5. *Prin încălzirea* acizilor β, γ-nesaturați cu soluția unui hidroxid alcalin, la circa 100°C, se produce o deplasare a dublei legături în poziția α, β. Așa se transformă acidul vinilacetic în acid crotonic :

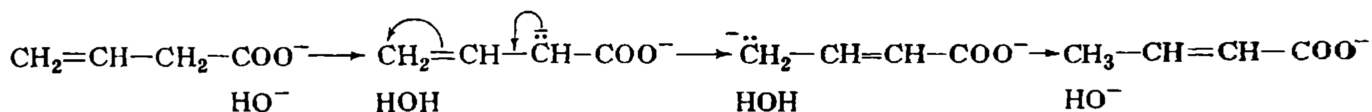


$$CH_2=CH-CH_2-COOH \rightarrow CH_3-CH=CH-COOH$$

Acid vinilacetic — Acid crotonic

Cînd dubla legătură este mai departe de grupa carboxil, deplasarea ei se produce numai la topirea alcalină; concomitent se produce însă și ruperea moleculei.

Deplasarea dublei legături se datorește cedării unui proton (acceptat de bază); rezultă un carbanion în care se produce deplasarea electromeră :

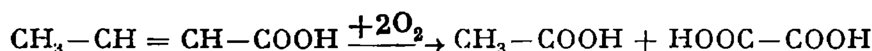


De aceea, dacă în poziția α se găsesc substituenți respingători de electroni, deplasarea de electroni este ușurată.

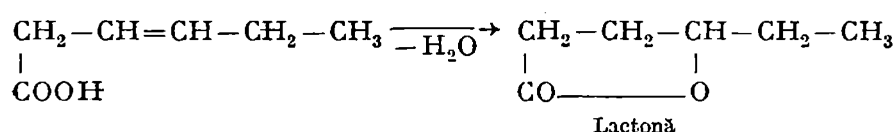
6. *Oxidarea acizilor monocarboxilici nesaturați*, în condiții blînde (cu permanganat de potasiu în mediu alcalin), duce la formarea de dihidroxi-acizi (acizi cu două grupe —OH în moleculă) :



În condiții energice de oxidare, molecula se rupe în dreptul dublei legături

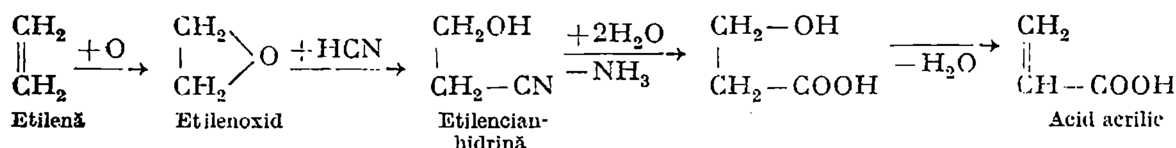


7. Prin *tratare cu acid sulfuric*, acizii cu dubla legătură mai îndepărtată (β, γ sau γ, δ) trec în *lactone* :

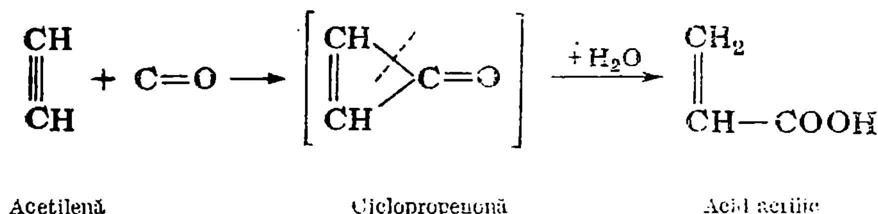


ACIZI MONOCARBOXILICI NESATURAȚI MAI IMPORTANȚI

Acidul acrilic, $CH_2{=}CH{-}COOH$, se prepară industrial din *etilenă*. Aceasta este oxidată în etilenoxid care, prin tratare cu acid cianhidric, dă etilencianhidrina. Apoi, prin saponificare și deshidratare se obține acid acrilic :

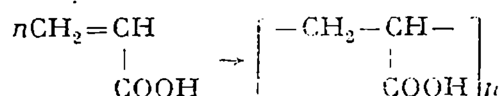


Acidul acrilic se mai poate prepara prin *tratarea acetilenei cu oxid de carbon și apă*, la 225°C și 100 at, în prezență de catalizator (*W. Reppe*, 1945) :

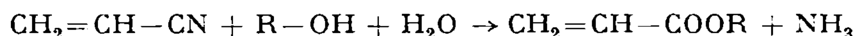


În mediu de alcool se obțin esterii acidului acrilic, $CH_2{=}CH{-}COOR$.

Acidul acrilic este un lichid care fierbe la 140°C și are miros înțepător. Fiind un derivat vinilic, se polimerizează cu ușurință :



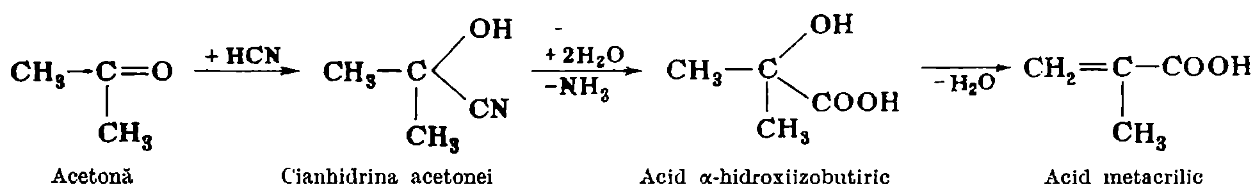
Esterii acidului acrilic se pot prepara fie din acetilenă — după cum s-a arătat mai sus — fie prin acţiunea alcoolilor asupra acrilonitrilului:



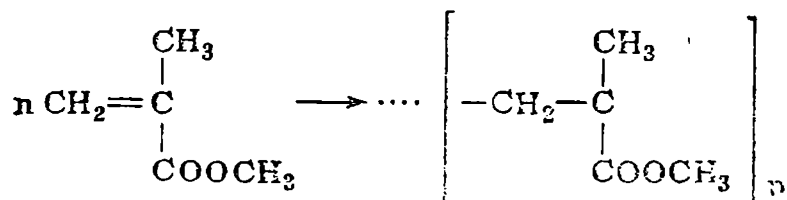
$$CH_2=CH-CN + R-OH + H_2O \rightarrow CH_2=CH-COOR + NH_3$$

Esterii acidului acrilic se polimerizează ca şi celelalte combinaţii vinilice. Din această cauză ei au o largă aplicaţie ca monomeri ai diferitelor materiale plastice. Poliacrilaţii sînt substanţe elastice; cu cît restul alcoolic are un număr mai mare de atomi de carbon, cu atît devin mai moi. De aceea se folosesc mai mult ca material elastic, fără rezistenţă mecanică mare. Formînd pelicule aderente, ei sînt folosiţi în industria lacurilor. Emulsiile de poliacrilaţi, mai ales de poliacrilat de etil, se folosesc pentru fabricarea pielii artificiale (pe suport de ţesături) şi ca liant pentru deşeuri de piele (pentru fabricarea unor calităţi de talpă).

Acidul metacrilic, adică *acidul α-metilacrilic*, $CH_2=C(CH_3)-COOH$, se prepară, în tehnică, din acetonă prin tratare cu acid cianhidric, saponificarea cianhidrinei rezultate şi eliminarea unei molecule de apă din acidul α-hidroxiizobutiric format:



Acidul metacrilic este un lichid cu punct de fierbere 160°C. Polimerizează ca şi acidul acrilic. Importanţi sînt esterii lui, mai ales esterul metilic, *metacrilatul de metil*, $CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$, care se polimerizează ca un derivat vinilic:



Polimerizarea se face în bloc.

Polimetacrilatul de metil este o masă transparentă, dură, ce poate fi prelucrată uşor. Sub denumirea de *sticlă organică* sau *sticlă plexi* este întrebuinţat la fabricarea de plăci transparente, obiecte, ustensile şi, în ultimul timp, ca material optic (poate transmite spectrul luminii vizibile ca un cristal de foarte bună calitate). De asemenea este întrebuinţat în

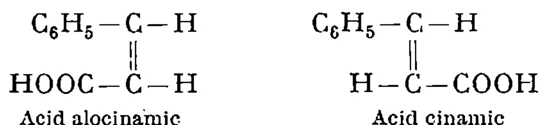
chirurgie, pentru înlocuirea oaselor, dinţilor etc. Pentru proprietăţile lui de bună rezistenţă faţă de acizi şi alcalii, metacrilatul de metil, polimerizat simplu sau cu un copolimer, este folosit în industria chimică drept material rezistent la coroziune.

Acidul crotonic, $CH_3-CH=CH-COOH$, este un izomer atît al acidului metacrilic, cît şi al acidului vinilacetic. El există sub forma celor doi izomeri geometrici : *acidul crotonic* (izomerul *trans*) şi *acidul izocrotonic* (izomerul *cis*) :



Aceştia au proprietăţi net diferite : acidul crotonic are punctul de fierbere 180°C şi punctul de solidificare 72°C, pe cînd acidul izocrotonic are punctul de fierbere —169°C şi punctul de solidificare 15°C.

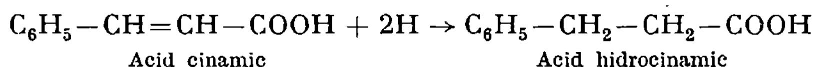
Acidul β-fenilacrilic, $C_6H_5-CH=CH-COOH$, este un acid aromatic nesaturat care există în forma celor doi izomeri geometrici : izomerul *cis*, care este acidul *alocinamic*, şi izomerul *trans*, care este *acidul cinamic* :



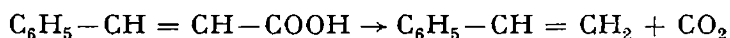
Aceşti acizi se găsesc în natură, mai ales acidul cinamic (în scorţişoară, în balsamuri şi răşini). Acidul cinamic este mai stabil decît acidul alocinamic.

Acidul cinamic se prepară prin încălzirea benzaldehidei cu anhidridă acetică, în prezenţa acetatului de sodiu topit (*reacţia Perkin*). Prin iradiere cu lumină ultravioletă, el se transformă în acid alocinamic.

Acidul cinamic este o substanţă cristalină, albă, cu miros plăcut, solubilă în apă fierbinte, alcool şi grăsimi. Prin hidrogenare cu amalgam de sodiu sau catalitic, acidul cinamic, ca şi acidul alocinamic, formează acidul saturat corespunzător : acidul β-fenilpropionic, numit şi *acid hidrocinamic* :



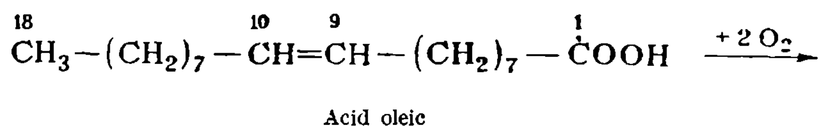
Prin încălzire, acidul cinamic pierde bioxid de carbon şi trece în *stiren*, $C_6H_5-CH=CH_2$:



Industrial, însă, stirenul se prepară din etilenă şi benzen (etilbenzenul format iniţial trece, prin dehidrogenare, în stiren).

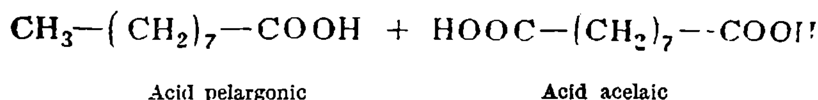
Acidul oleic, $C_{17}H_{33}-COOH$, este foarte răspîndit în natură, fiind un component al grăsimilor naturale. El se prepară din uleiuri vegetale sau chiar din grăsimi animale, prin hidroliză; se obține un amestec de acizi grași din care, prin presare, se separă acidul oleic. În comerț este cunoscut sub numele de *oleină*.

Acidul oleic este un lichid uleios, cu punct de topire 13°C și punct de fierbere 223°C (la 10 mm Hg). La aer se îngălbenește cu ușurință din cauza oxidării. În condiții de oxidare energetică, molecula se rupe la locul dublei legături, formîndu-se doi acizi cu cîte 9 atomi de carbon (*acidul pelargonic* și *acidul acelaic*). Aceasta este o dovadă că locul dublei legături este între C_9 și C_{10}:



$$\overset{18}{C}H_3-(CH_2)_7-\overset{10}{C}H=\overset{9}{C}H-(CH_2)_7-\overset{1}{C}OOH \xrightarrow{+2O_2}$$

Acid oleic

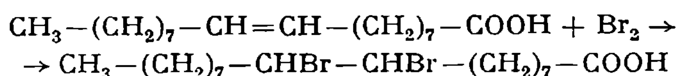


$$CH_3-(CH_2)_7-COOH + HOOC-(CH_2)_7-COOH$$

Acid pelargonic Acid acelaic

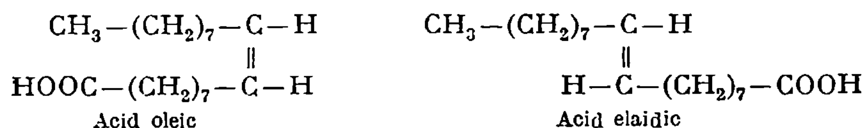
Prin hidrogenare catalitică, acidul oleic trece în acid stearic, acidul saturat cu același număr de atomi de carbon.

Halogenii se adiționează la dubla legătură a acidului oleic și rezultă un derivat dihalogenat al acidului stearic, acidul 9,10-dibromstearic:



$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH + Br_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3-(CH_2)_7-CHBr-CHBr-(CH_2)_7-COOH$$

Sub influența catalitică a acidului azotos, acidul oleic (*cis*) trece în izomerul său geometric, *acidul elaidic* (forma *trans*):



$$\begin{matrix} CH_3-(CH_2)_7-C-H \\ \| \\ HOOC-(CH_2)_7-C-H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3-(CH_2)_7-C-H \\ \| \\ H-C-(CH_2)_7-COOH \end{matrix}$$

Acid oleic Acid elaidic

care este o substanță solidă, cu punct de topire 51°C.

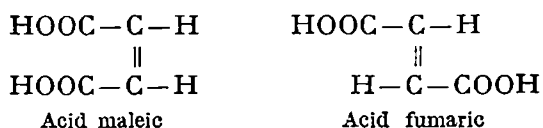
Acidul oleic, tratat cu hidroxid de sodiu, formează oleatul de sodiu, un săpun solubil în apă. Cu oxizii metalelor grele se obțin oleați greu solubili. Ei au diferite aplicații în tehnică: de exemplu, oleatul de plumb este folosit ca adeziv.

Acidul oleic are întrebuințări diferite: la fabricarea săpunurilor, în industria textilă (pentru ungerea firelor de lînă), la prepararea cernelurilor tipografice, a lubrifianților etc.

ACIZI DICARBOXILICI NESATURAȚI

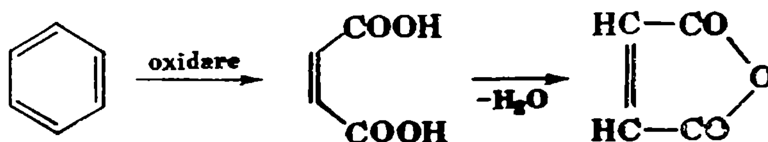
Acizii dicarboxilici nesaturați se prepară prin procedee asemănătoare celor aplicate pentru obținerea acizilor monocarboxilici nesaturați, de exemplu prin introducerea unei duble legături în molecula unui acid dicarboxilic saturat.

Acidul butendioic apare sub două forme stereoizomere : forma *cis*, care este *acidul maleic*, și forma *trans*, care este *acidul fumaric* :

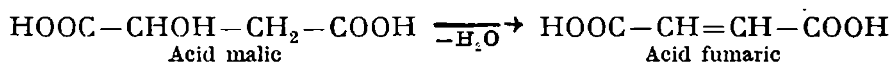


Acidul fumaric se găsește în unele plante (licheni, ciuperci) și în țesutul animal. Acidul maleic nu a fost identificat în natură.

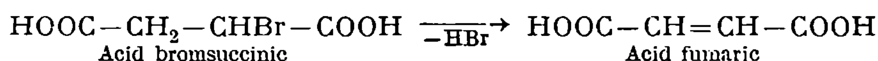
La toate sintezele din compușii ciclici sau cu structură *cis* rezultă numai acid maleic. Astfel, acidul maleic se poate obține prin oxidarea catalitică a benzenului cu pentoxid de vanadiu, la circa 500°C. De fapt rezultă anhidrida maleică :



Acidul fumaric se obține prin încălzirea la 150°C a acidului hidroxisuccinic (acidul malic), care este un hidroxi-acid dicarboxilic :



sau prin eliminarea unei molecule de acid bromhidric din acidul monobromsuccinic, prin încălzire :



Izomerizarea acidului maleic în acid fumaric se realizează prin încălzirea la 200°C, în tub închis, sau la rece, prin acțiunea catalitică a unor acizi (hidracizi halogenați, acid sulfuros etc.) sau chiar sub acțiunea luminii. Izomerizarea acidului furamic în acid maleic se face cu mult mai greu (prin iradiere cu raze ultraviolete) și numai parțial.

Acidul maleic este o substanță cristalină, cu punct de topire 130°C. Este solubil în apă, alcool, eter etc.

Acidul fumaric este o substanță cristalină, care la 200°C sublimează și la aproximativ 300°C se topește. Este greu solubil în apă.

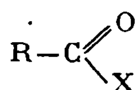
Cele două forme izomere au proprietăți chimice analoge. Fiind acizi α,β-nesaturați, formează cu ușurință produse de adiție cu hidrogen (se obține acid succinic), cu hidracizi, cu halogeni, cu apă, cu amoniac etc., proprietate mai accentuată la acidul maleic.

La încălzire, acești acizi se comportă deosebit. Acidul maleic se transformă la 160°C în anhidridă maleică dovedind astfel structura lui *cis*. Acidul fumaric nu poate trece în anhidridă decît prin încălzire rapidă la 300°C, cînd rezultă parțial tot anhidridă maleică (nu există o anhidridă fumarică). Această comportare diferită la încălzire ajută la determinarea configurației spațiale a acizilor.

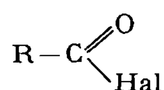
Acizii maleic și fumaric sînt folosiți ca mordanți în vopsitoria textilă și la unele sinteze organice; acidul maleic este materia primă la prepararea rășinilor sintetice alchidice.

DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

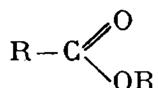
Prin înlocuirea grupei —OH din carboxilul acizilor cu substituenți monovalenți, X, se obțin derivați funcționali ai acizilor, cu formula generală :



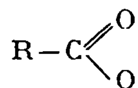
ca de exemplu:

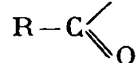


halogenuri de acizi

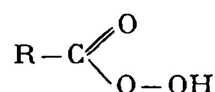


esteri

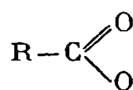


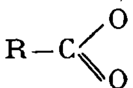


anhidride

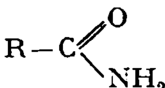


peracizi

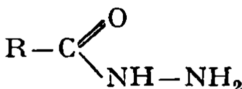




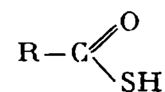
peroxizi de acil



amide



hidrazide



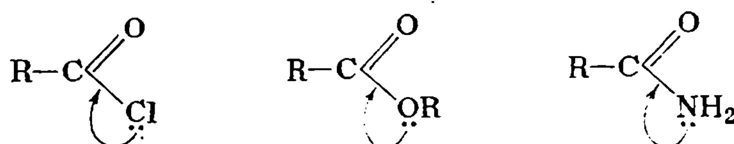
acizi carbotiolici

Radicalii proveniți din acizi prin eliminarea hidroxidului din grupa —COOH au deci formula generală R—CO— ; ei se numesc *acili.* Numele

lor sistematic se formează prin înlocuirea terminației *oic* din numele acidului cu terminația *oil*. Astfel C_6H_5-CO- se numește *benzoil*. Se admit următoarele denumiri comune intrate în uz: *formil acetil, propionil, butinil, izobutinil, valeril, izovaleril, oxalil, malonil, succinil* și *glutaril*.

Unii derivați funcționali pot proveni și din modificarea grupei $=O$ a carboxilului, de exemplu acizii carbotionici, R—CSOH. Tot derivați ai acizilor pot fi priviți și nitrilii (sau cianurile), $R-C\equiv N$.

Reactivitatea derivaților funcționali ai acizilor descrește în ordinea:



Aceasta se explică prin faptul că atomii de clor, oxigen și azot, pe lîngă efectul inductiv atrăgător de electroni pe care îl exercită asupra atomului de carbon din carbonil, mai pot forma — prin perechea lor de electroni neparticipanți — un orbital π cu carbonul carbonilului, ceea ce slăbește caracterul pozitiv al acestui atom și deci diminuează ușurința cu care el poate fi atacat de reactanții nucleofili. Acest efect se accentuează în sensul $Cl \rightarrow OR \rightarrow NH_2$. O dovadă este că clorurile acide reacționează cu ușurință cu alcoolii și aminele, formînd esteri și, respectiv, amide; esterii reacționează cu aminele formînd amide; reacțiile inverse, pornind de la amide, se produc însă cu multă greutate.

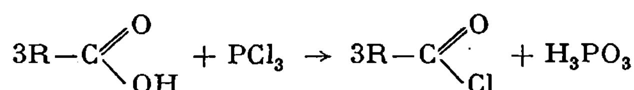
HALOGENURILE ACIZILOR CARBOXILICI

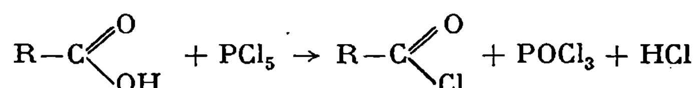
Structură și nomenclatură. Halogenurile acizilor (halogenurile de acili) se obțin prin înlocuirea grupei —OH din grupa —COOH a acizilor, cu un atom de halogen. Formula lor generală este deci R—COHal. Numele halogenurilor de acili se formează, ca și în cazul halogenurilor de alchili, din numele halogenurii și numele acilului. De exemplu, CH_3-COCl este *clorura de acetil*; C_6H_5-COBr este *bromura de benzoil* etc.

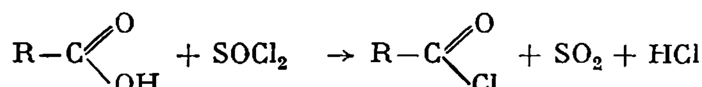
Metode de preparare. Clorura derivată de la acidul formic nu se obține prin metodele obișnuite de sinteză, fiind foarte nestabilă. În unele sinteze, un amestec de oxid de carbon și acid clorhidric reacționează însă ca și cînd ar fi clorură de formil. Halogenurile acizilor omologi sînt substanțe definite.

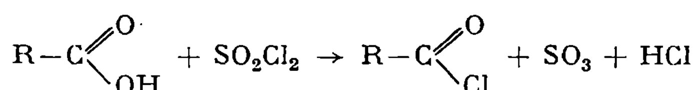
Substituția grupei —OH din carboxil printr-un atom de halogen se poate realiza similar ca la alcooli. Dintre halogenurile acizilor, cele mai importante sînt *clorurile*. Ele se prepară prin tratarea acizilor carboxilici (respectiv a sărurilor lor alcaline) cu triclorură sau pentaclorură de fosfor,

sau cu clorură de tionil, $SOCl_2$; pentru scopuri industriale se folosește și clorura de sulfuril, SO_2Cl_2:









Bromurile, iodurile și unele fluoruri de acizi se prepară din clorurile de acizi prin tratare cu brom, iod sau acid fluohidric.

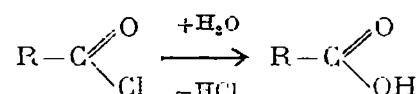
Proprietăți. Clorurile acizilor inferiori sînt substanțe lichide, mai grele decît apa; cele ale acizilor superiori sînt substanțe solide. Ele fierb la temperaturi mai joase decît acizii organici corespunzători. De exemplu, acidul acetic fierbe la 118°C, iar clorura de acetil fierbe la 51°C; acidul benzoic fierbe la 249°C, iar clorura de benzol la 197°C. Aceasta se explică prin faptul că clorurile acide nu formează asociații moleculare prin legături de hidrogen.

Clorurile acizilor organici au miros pătrunzător și fumegă la aer din cauza hidrolizei cu umiditatea din aer.

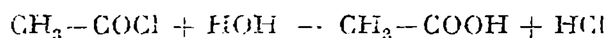
O proprietate caracteristică a halogenurilor acizilor este deosebita lor reactivitate; atomul de halogen poate fi înlocuit cu diferite grupe. Din această cauză, halogenurile acizilor pot fi folosite pentru introducerea restului acil în anumiți compuși organici (*acilare*).

Reactivitatea mai mare a halogenurilor de acil în comparație cu a halogenurilor de alchil se datorește efectului inductiv, atrăgător de electroni, exercitat de grupa C=O asupra atomului de halogen.

Apa descompune halogenurile de acil cu formarea acidului carboxilic corespunzător și a hidracidului halogenat respectiv:

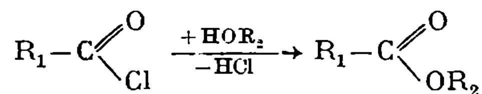


De exemplu, clorura de acetil tratată cu apă pune în libertate acidul acetic:

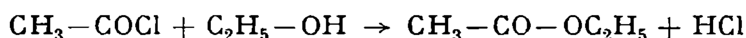


$$CH_3-COCl + HOH \rightarrow CH_3-COOH + HCl$$

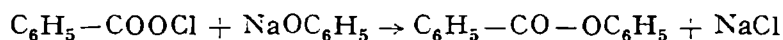
Cu *alcoolii* sau cu *alcoxizii*, clorurile acizilor carboxilici formează esteri :



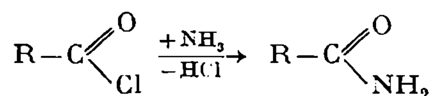
De exemplu, prin tratarea clorurii de acetil cu etanol se obține acetatul de etil :



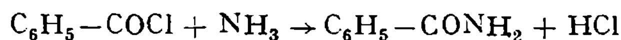
În mod similar, cu *fenolii* şi cu *fenoxizii* metalelor alcaline, clorurile acizilor carboxilici formează esteri ai fenolilor. Astfel, din fenoxid de sodiu şi clorură de benzoil rezultă benzoat de fenil :



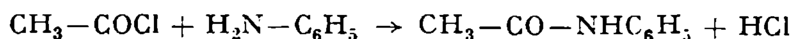
Amoniacul reacționează chiar la rece cu clorurile acizilor carboxilici, formînd amide :



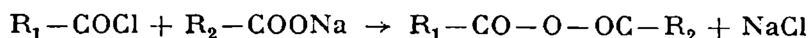
De exemplu, din clorură de benzoil şi amoniac rezultă benzamida :



În mod similar reacționează şi *aminele*, $R-NH_2$; rezultă amide substituite (*amine acilate*). De exemplu din clorura de acetil și anilină rezultă acetilanilină (acetanilidă) :



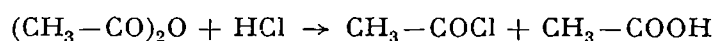
Cu *sărurile alcaline ale acizilor carboxilici*, clorurile acizilor carboxilici dau anhidride :



Hidrogenarea catalitică cu Pd a clorurilor de acil duce la obținerea aldehidelor corespunzătoare.

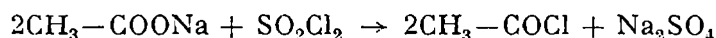
HALOGENURI ALE ACIZILOR CARBOXILICI MAI IMPORTANTE

Clorura de acetil, CH_3-COCl, se prepară din acid acetic, prin tratare cu tri- sau pentaclorură de fosfor sau, industrial, din anhidridă acetică prin tratare cu acid clorhidric :



$$(CH_3-CO)_2O + HCl \rightarrow CH_3-COCl + CH_3-COOH$$

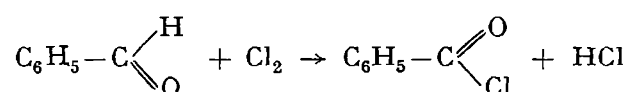
cum și prin tratarea acetatului de sodiu cu clorură de sulfuril :



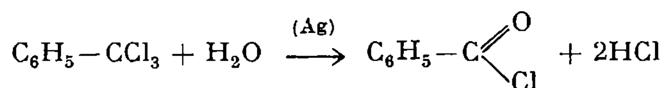
$$2CH_3-COONa + SO_2Cl_2 \rightarrow 2CH_3-COCl + Na_2SO_4$$

Clorura de acetil este un lichid care fumegă la aer, nu se dizolvă în apă, dar reacționează violent cu aceasta. Se întrebuințează mult, atît în laborator, cît și în industrie, ca agent de acetilare (introducerea grupei acetil, CH_3-CO-, în molecula unei substanțe).

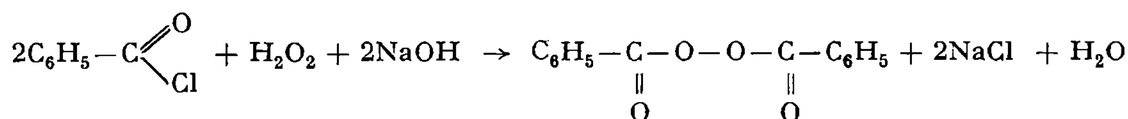
Clorura de benzoil, C_6H_5-COCl, se prepară în laborator prin distilarea acidului benzoic cu pentaclorură de fosfor sau clorură de tionil ; industrial, se poate obține prin clorurarea benzaldehidei la rece :



sau prin hidroliza feniltriclormetanului :



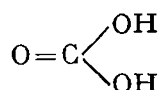
Clorura de benzoil este un lichid incolor, cu miros puternic, puțin solubil în apă. Folosește ca agent de benzoilare (introducerea grupei benzoil) în alcooli, fenoli, amine. Cu apa oxigenată formează peroxidul de benzoil :



folosit ca agent de înălbire, dar mai ales ca inițiator în reacții de polimerizare (generator de radicali).

CLORURA ACIDULUI CARBONIC

După cum se știe, acidul carbonic nu se cunoaște în stare liberă, fiind instabil datorită existenței în moleculă a două grupe $-OH$ legate de același atom de carbon :



El este cunoscut însă în soluție apoasă, în care se găsește în formă disociată :

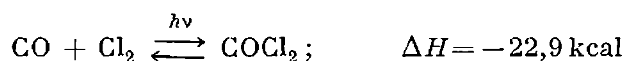


$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows [HCO_3]^- + H^+ \rightleftarrows [CO_3]^{2-} + 2H^+$$

De asemenea sînt cunoscuți derivații lui rezultați prin înlocuirea uneia sau ambelor grupe —OH din molecula acidului carbonic, cu grupe funcționale. Dintre derivații acidului carbonic, cei mai importanți sînt :

$O{=}C(Cl)Cl$	clorura de carbonil (fosgenul)	$O{=}C(NH_2)NH{-}CO{-}R$	derivați N-acilați ai ureei (ureide)
$O{=}C(OR)OR$	diesteri ai acidului carbonic	$HN{=}C(NH_2)NH_2$	diamida acidului iminocarbonic (guanidina)
$O{=}C(NHR)OR$	esteri ai acidului carbamic (uretani)	$O{=}C{=}NR$	izocianați
$O{=}C(NH_2)NH_2$	diamida acidului carbonic (ureea)	$H_2N{-}C{\equiv}N$	cianamida
$O{=}C(NH_2)NH{-}NH_2$	semicarbazida	$C(=S)=S$	sulfura de carbon

Clorura de carbonil sau *oxiclorura de carbon*, $COCl_2$, numită și *fosgen*, se obține prin sinteză directă, din oxid de carbon și clor :

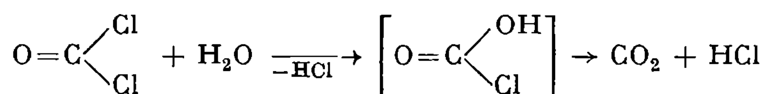


$$CO + Cl_2 \overset{h\nu}{\rightleftarrows} COCl_2 ; \qquad \Delta H = -22{,}9\,\text{kcal}$$

Este o fotosinteză ce se produce printr-un mecanism de reacții înlănțuite, prin intermediul atomilor de clor liberi. Industrial, sinteza se poate efectua catalitic, trecînd amestecul de oxid de carbon și clor la 100—120°C peste cărbune activ (catalizator). La temperaturi de 800°C echilibrul este deplasat la stînga.

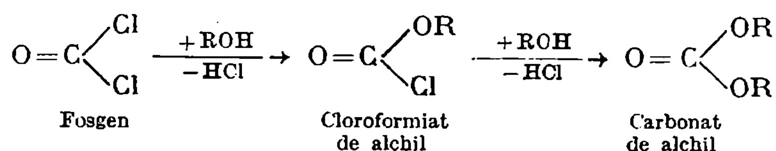
Fosgenul este un gaz cu miros de fîn; este ușor lichefiabil. Lichid, fierbe la 7,6°C și se solidifică la —128°C. Este foarte toxic din care cauză a fost utilizat în timpul primului război mondial drept gaz de luptă. (Este un gaz de luptă „sufocant", deoarece acționează asupra aparatului respirator.)

Fosgenul este foarte reactiv ; reacționează ca o clorură acidă. Cu apa, chiar la temperatura obișnuită, formează bioxid de carbon și acid clorhidric :



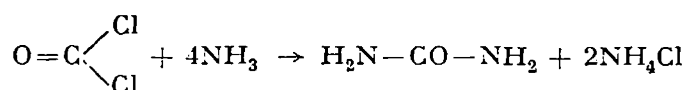
$$O{=}C(Cl)Cl + H_2O \xrightarrow[-HCl]{} [O{=}C(OH)Cl] \rightarrow CO_2 + HCl$$

El poate reacționa și cu alcooli:

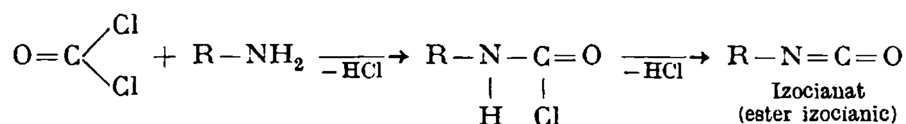


Folosind alcooli dihidroxilici, de exemplu butandiolul, se obțin poliesteri (policarbonați).

Cu amoniac, în anumite condiții, fosgenul formează uree:



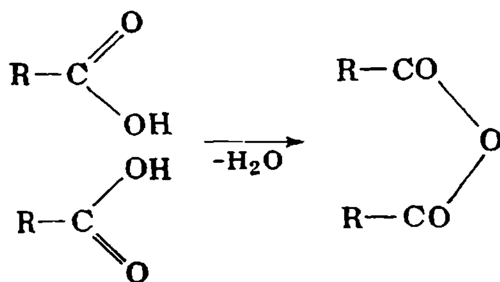
Cu amine, fosgenul reacționează energic:



De aceea, fosgenul este mult folosit în chimia organică preparativă ca agent de sinteză.

ANHIDRIDELE ACIZILOR CARBOXILICI

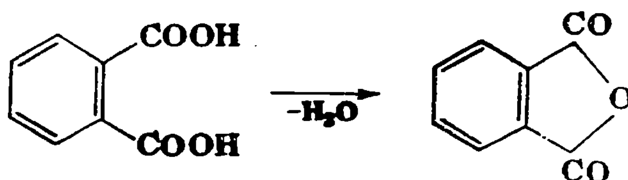
Structură și nomenclatură. Anhidridele acizilor carboxilici rezultă prin eliminarea unei molecule de apă între două grupe carboxil:



Se deosebesc: *anhidride simetrice*, care sînt provenite de la același acid, și *anhidride mixte* (*asimetrice*), care sînt provenite de la doi acizi diferiți.

Eliminarea moleculei de apă se poate produce și între două grupe carboxil aparținînd aceleiași molecule de acid, însă numai dacă aceste grupe carboxil sînt așezate la distanță potrivită ca să îndeplinească con-

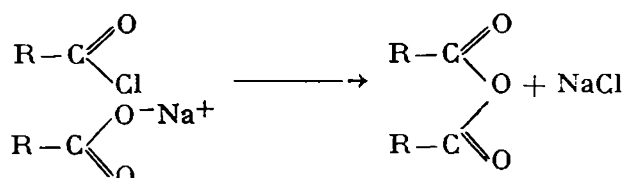
condițiile de închidere a unui ciclu. De exemplu, din acidul ftalic se obține prin deshidratare, anhidrida ftalică:



Prin analogie cu eterii, concepuți ca oxizi de dialchil, anhidridele acide pot fi considerate și ca derivați diacilați ai apei.

Denumirile anhidridelor acizilor se pot face folosind cuvîntul ***anhidridă*** ca substantiv și numele acidului ca adjectiv, sau din combinarea numelui acidului și cuvîntului *anhidridă*.

Metode de preparare. Anhidridele acizilor carboxilici se prepară din clorura acidului și sarea de sodiu a acidului respectiv :



Acilul, R—CO—, din clorură și din sarea de sodiu poate fi același sau diferit. Ca exemplu se indică prepararea acetanhidridei din clorură de acetil și acetat de sodiu :

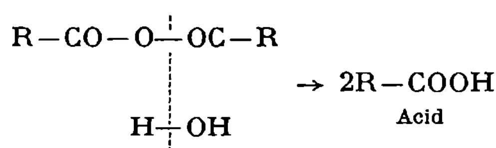


$$CH_3{-}COCl + CH_3{-}COONa \rightarrow CH_3{-}CO{-}O{-}OC{-}CH_3 + NaCl$$

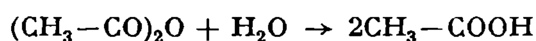
Proprietăți. Anhidridele acizilor inferiori sînt substanțe lichide, cu miros neplăcut; cele ale acizilor superiori sînt solide. Punctele lor de fierbere sînt mai ridicate decît ale acizilor respectivi. De exemplu, acetanhidrida fierbe la 138°C, iar anhidrida benzoică, la 360°C.

Anhidridele sînt foarte reactive.

Cu *apa*, la încălzire, anhidridele regenerează acidul carboxilic:



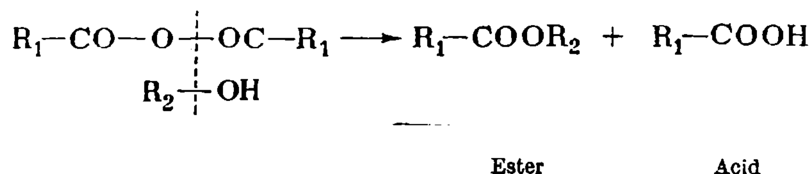
Un exemplu este trecerea acetanhidridei în acid acetic :



$$(CH_3{-}CO)_2O + H_2O \rightarrow 2CH_3{-}COOH$$

Reacția decurge mai energic cu hidroxizi alcalini, în locul apei (în acest caz se obține sarea alcalină a acidului respectiv).

Cu *alcoolii*, anhidridele formează esteri :

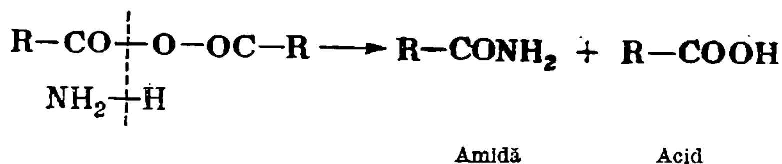


De exemplu, prin tratarea acetanhidridei cu etanol se obține acetatul de etil și acid acetic :

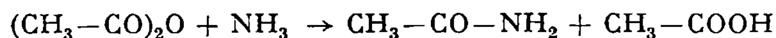


$$(CH_3-CO)_2O + C_2H_5-OH \rightarrow CH_3-COOC_2H_5 + CH_3-COOH$$

Cu *amoniacul*, anhidridele dau amide :



De exemplu, din reacția dintre acetanhidridă și amoniac se obține acetamidă în amestec cu acid acetic :



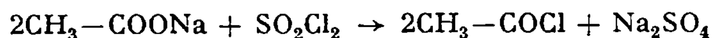
$$(CH_3-CO)_2O + NH_3 \rightarrow CH_3-CO-NH_2 + CH_3-COOH$$

Prin urmare, anhidridele sînt agenți de acilare, ca și clorurile acizilor, dar mai puțin energici. Ele pot înlocui clorurile în diferite reacții.

Anhidridele iau parte în reacțiile de condensare cu aldehide, avînd rol de component metilenic.

ANHIDRIDE ALE ACIZILOR CARBOXILICI MAI IMPORTANTE

Anhidrida acetică sau *acetanhidrida*, $(CH_3-CO)_2O$, este un important produs tehnic. Ea se poate prepara din acetat de sodiu și clorură de sulfuril. Intermediar se formează clorura de acetil, care reacționează cu excesul de acetat de sodiu, dînd acetanhidrida :

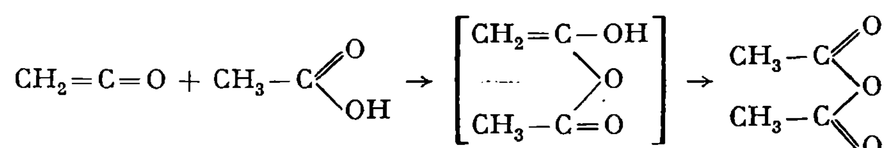


$$2CH_3-COONa + SO_2Cl_2 \rightarrow 2CH_3-COCl + Na_2SO_4$$



$$CH_3-COCl + CH_3-COONa \rightarrow (CH_3-CO)_2O + NaCl$$

Din reacția dintre cetenă și acid acetic se poate obține, de asemenea, acetanhidrida, cu un randament de circa 95% :



O metodă industrială, modernă, este tratarea acetilenei cu acid acetic, în prezența unei săiri de mercur sau de zinc, drept catalizator. Intermediar se formează acetatul acetaldehidei, care se descompune în acetaldehidă și acetanhidridă :



$$HC{\equiv}CH + 2CH_3{-}COOH \rightarrow [CH_3{-}CH(OCO{-}CH_3)_2] \rightarrow CH_3{-}CHO + (CH_3{-}CO)_2O$$

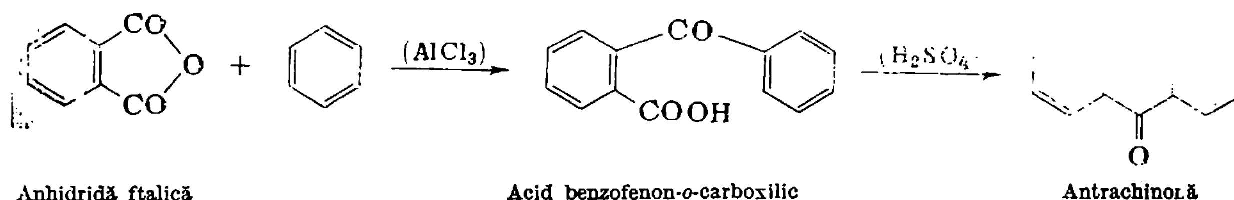
Acetanhidrida se mai prepară și prin oxidarea acetaldehidei cu oxigen, la 40—70°C, în prezență de catalizator (acetat de cupru și acetat de cobalt), cînd se obține un amestec de acid acetic, acetanhidridă și apă, care se separă apoi prin distilare.

Acetanhidrida este un lichid mai greu decît apa, care fierbe la 140°C. Este puțin solubilă în apă, însă reacționează cu aceasta formînd acid acetic.

Acetanhidrida este un agent de acilare folosit mult în industria materiilor colorante, a vopselelor (neinflamabile) și a medicamentelor. Cantități mari se folosesc la fabricarea acetatului de celuloză (pentru fibrele artificiale).

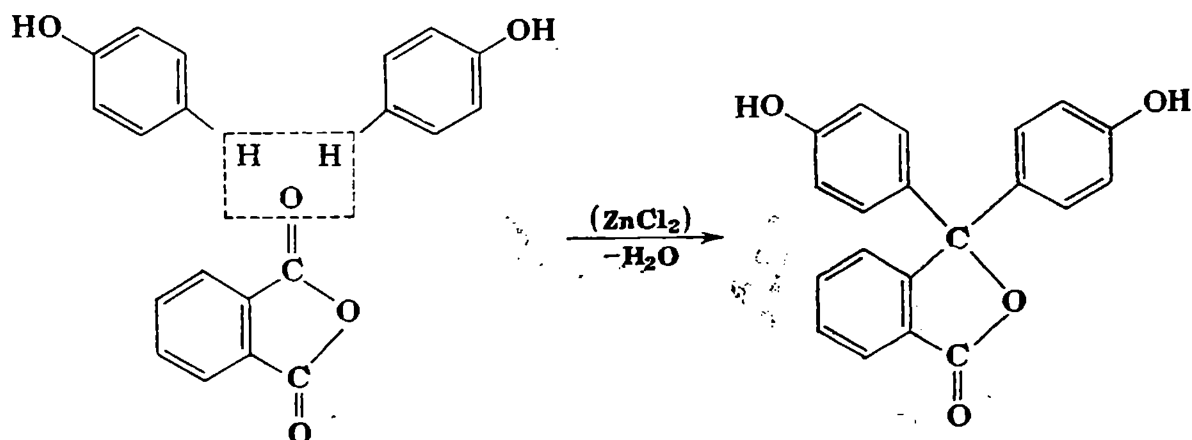
Anhidrida ftalică, $C_6H_4(CO)_2O$, se obține prin încălzirea acidului *o*-ftalic. Industrial, se fabrică prin oxidarea catalitică a naftalinei sau a *o*-xilenului. Este o masă cristalină, incoloră, cu miros caracteristic. Se topește la 128°C și fierbe la 277°C. La încălzire sublimează. Prin fierbere cu apă regenerează acidul *o*-ftalic.

Grupele >CO din anhidrida ftalică sînt foarte reactive. Cu hidrocarburi aromatice, în prezență de $AlCl_3$, anhidrida ftalică dă un produs de condensare, prin a cărui ciclizare rezultă antrachinona :



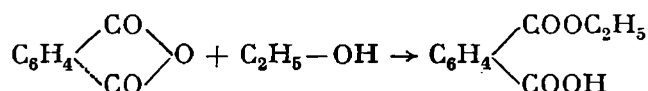
Cu anhidridă acetică, în prezența acetatului de sodiu, anhidrida flatică poate da o reacție de condensare (analog reacției *Perkin*). Cu fenolul, în prezență de catalizatori, anhidrida ftalică dă un produs de condensare,

fenolftaleina, un compus din clasa ftaleinelor, utilizat ca indicator în chimia analitică :



(Ftaleinele sînt produse de condensare între anhidrida ftalică și diferiți fenoli; folosesc ca materii colorante.)

Cu alcooli, anhidrida ftalică formează esteri, și anume monoesteri (esteri acizi) și esteri neutri. De exemplu, cu etanol, la rece, se obține un monoester :



care cu exces de etanol, la fierbere, trece în esterul neutru, $C_6H_4(COOC_2H_5)_2$.

Importanți sînt esterii rezultați prin condensarea anhidridei ftalice cu alcooli polihidroxilici, de exemplu cu glicerină; ei sînt monomeri ai rășinilor de tip alchilic (*alchidali*), cunoscute sub numele de *gliptali*. (Rășinile alchidice pot fi fabricate și din acizii succinic, tartric, maleic, citric, fumaric, adipic etc., cu etilenglicol, manită, sorbită etc.).

Rășinile alchidice au întrebuințări din ce în ce mai numeroase la fabricarea lacurilor. Acestea au luciu puternic și o bună rezistență față de umiditate, de grăsimi, rezistență termică, precum și o mare durabilitate, din care cauză se folosesc la lăcuirea automobilelor (email rece), bicicletelor, radiatoarelor, cuptoarelor, cazanelor de abur etc. Modificate cu uleiuri sicative, rășinile alchidice folosesc la fabricarea de lacuri pentru impregnarea materialelor electroizolante, a hainelor de ploaie etc.

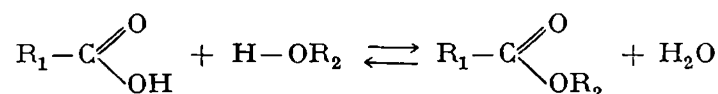
ESTERII ACIZILOR CARBOXILICI

Structură și nomenclatură. Prin înlocuirea atomului de hidrogen al grupei carboxil cu un radical de hidrocarbură se obțin esteri ai acizilor carboxilici. Formula generală a unui ester este deci $R_1—COOR_2$. Prin analogie cu sărurile acizilor, care sînt produse de substituție a hidrogenului

carboxilic printr-un metal, esterii pot fi considerați săruri de alchil ale acizilor carboxilici; de aceea, numele se formează indicînd acidul și radicalul de hidrocarbură. De exemplu, $CH_3-COOCH_3$ se numește *acetat de metil*, sau $C_6H_5-COOC_2H_5$ se numește *benzoat de etil*.

Metode de preparare. Dintre diferitele metode pentru prepararea esterilor acizilor carboxilici, cele mai curente sînt următoarele :

1. *Acțiunea acizilor asupra alcoolilor* este metoda cunoscută sub numele de *esterificare* :

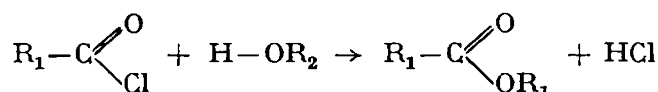


Această reacție nu este cantitativă; se produce și reacția inversă, adică hidroliza esterului, reacție cunoscută sub numele de *saponificare*. Echilibrul reacției poate fi condus în sensul dorit. De exemplu, dacă în timpul reacției se îndepărtează continuu apa formată, echilibrul se deplasează spre dreapta.

Esterificarea poate fi efectuată catalitic, trecînd un amestec de vapori de alcool și de acid peste un catalizator indicat. În loc de catalizator solid se pot folosi cantități mici de acid sulfuric sau acid clorhidric, care au rol de catalizatori acizi.

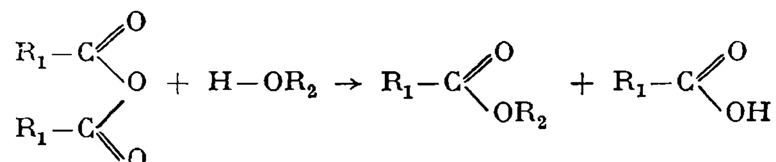
Esterificarea alcoolilor primari se face mai repede decît a alcoolilor secundari, iar a acestora mai repede decît a alcoolilor terțiari (*N. Menșutkin*, 1877). Cel mai ușor se esterifică metanolul.

2. *Halogenurile acizilor tratate cu alcooli sau fenoli* formează de asemenea esteri :



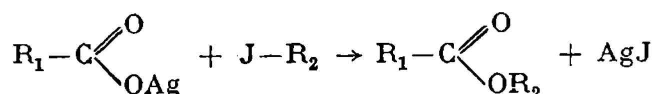
Reacția este foarte energică și se produce chiar la temperatură joasă.

3. *Anhidridele acizilor împreună cu alcooli sau fenoli* reacționează în mod asemănător și formează esteri :



Reacția se produce la ușoară încălzire.

4. *Acțiunea halogenurilor de alchil asupra unor săruri* (de *obicei de argint*) *ale acizilor carboxilici* este o reacție care dovedește structura esterului format :



Proprietăți fizice. Proprietățile esterilor sînt dependente de natura acidului și alcoolului din care au rezultat.

Esterii acizilor monocarboxilici saturați cu alcooli monohidroxilici saturați sînt lichide incolore cu miros plăcut de fructe; ei fierb la temperaturi mai joase decît acizii respectivi (întrucît nu sînt asociați). De exemplu, acetatul de etil fierbe la 78°C, pe cînd acidul acetic fierbe la 118°C. În tabela 19 sînt date constantele fizice ale unor esteri.

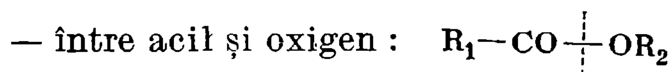
Tabela 19

Constantele fizice ale unor esteri

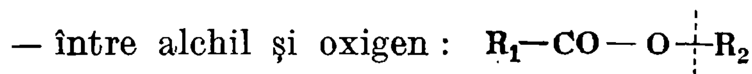
Acidul	Formula esterului	$R = CH_3$			$R = C_2H_5$		
		p.t. °C	p.f. °C	d_4^{20}	p.t. °C	p.f. °C	d_4^{20}
Acid formic	$H-COOR$	−99,0	30,0	0,975	−78,9	54,0	0,923
Acid acetic	CH_3-COOR	−98,1	57,0	0,934	−83,4	78,0	0,901
Acid propionic	CH_3-CH_2-COOR	−87,5	80,6	0,915	−73,9	99,1	0,888
Acid butiric	$CH_3-(CH_2)_2-COOR$	—	102,7	0,898	−88,2	120,5	0,879
Acid valerianic	$CH_3-(CH_2)_3-COOR$	−91,0	127,7	0,910	−91,2	145,5	0,877
Acid palmitic	$CH_3-(CH_2)_{14}-COOR$	+29,5	196	—	+24,2	191	—
Acid stearic	$CH_3-(CH_2)_{16}-COOR$	+40,0	215	—	+34,7	199	

Esterii acizilor monocarboxilici sînt foarte puțin solubili în apă sau chiar insolubili; sînt însă miscibili cu diferiți dizolvanți organici.

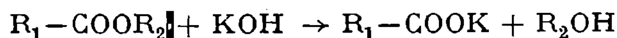
Proprietăți chimice. În cursul reacțiilor esterilor cu diferiți reactanți se produce o scindare a moleculei esterului lîngă atomul de oxigen, legătură care poate fi ruptă cu mai multă ușurință. După condițiile în care se efectuează reacția, scindarea se poate produce :


— între acil și oxigen : $R_1-CO \vdots OR_2$

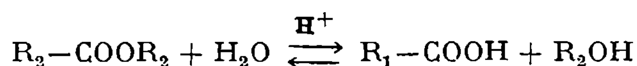
sau


— între alchil și oxigen : $R_1-CO-O \vdots R_2$

Hidroliza este cea mai importantă dintre proprietățile chimice ale esterilor. Ea se poate efectua în mediu bazic :


$$R_1-COOR_2 + KOH \rightarrow R_1-COOK + R_2OH$$

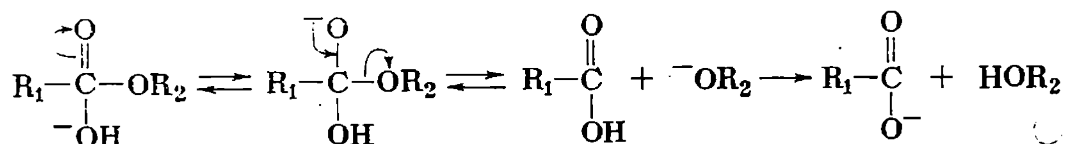
în mediu acid :


$$R_2-COOR_2 + H_2O \overset{H^+}{\rightleftarrows} R_1-COOH + R_2OH$$

sau chiar enzimatic.

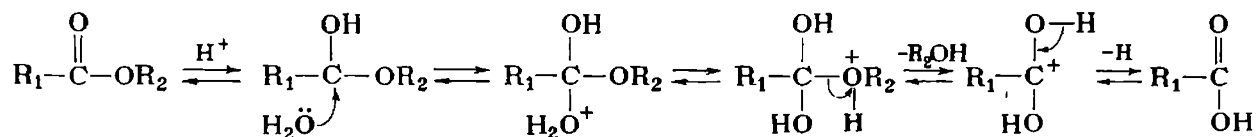
Cele mai obişnuite sînt hidrolizele care se efectuează prin ruperea legăturii acil-oxigen.

În cazul hidrolizei bazice a esterilor se produce o *scindare acil-oxigen* după mecanismul :



Etapa determinantă de viteză este atacul inițial al ionului ^{-}OH asupra esterului. Reacția totală este ireversibilă, deoarece R_2OH sau R_2O^- nu pot fi atacați de anionul $R-COO^-$.

În cazul hidrolizei acide, în prima etapă are loc adiția unui proton la molecula de ester, după care urmează un atac nucleofil de către H_2O :

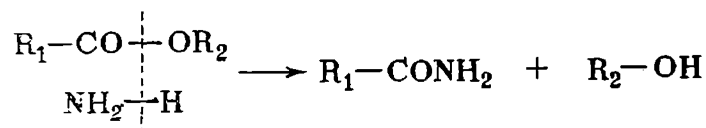


Și în acest caz se produce o rupere acil-oxigen.

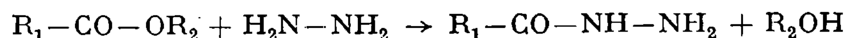
Spre deosebire de hidroliza bazică, reacția globală a hidrolizei acide este reversibilă. În condiții experimentale se pot obține esteri prin adiția unui proton la o moleculă de acid carboxilic, urmată de un atac nucleofil al unei molecule de alcool. ROH (acesta din urmă fiind luat în exces pentru deplasarea echilibrului în sensul dorit).

În anumite condiții de reacție se pot produce hidrolize şi prin ruperea legăturii alchil-oxigen.

În reacția esterilor cu *amoniac* sau amine se rupe legătura între grupele acil şi alcoxil şi, prin substituție cu grupa NH_2, rezultă *amide* :

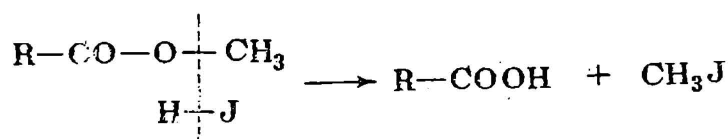


În mod asemănător, esterii reacționează cu *hidrazina*, formînd o *hidrazidă* :

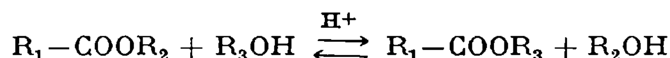


$R_1-CO-OR_2 + H_2N-NH_2 \rightarrow R_1-CO-NH-NH_2 + R_2OH$

Cu *hidracizii tari*, esterii dau acidul carboxilic şi o halogenură de alchil :



Prin încălzire cu alcooli, în prezenţa unui acid, are loc o *transesterificare* :



$$R_1-COOR_2 + R_3OH \overset{H^+}{\rightleftarrows} R_1-COOR_3 + R_2OH$$

ESTERI AI ACIZILOR CARBOXILICI MAI IMPORTANŢI

Acetatul de etil, $CH_3-COOC_2H_5$, este un lichid incolor, cu miros plăcut, care fierbe la 78°C; este parţial solubil în apă, alcool, cloroform şi eter.

Se poate prepara prin esterificarea etanolului cu acid acetic.

Se întrebuinţează pentru fabricarea coloranţilor de sinteză, în parfumerie, ca dizolvant pentru nitroceluloră, la fabricarea filmelor fotografice, a unei calităţi de mătase artificială etc.

Acetatul de butil, $CH_3-COOC_4H_9$, este un lichid incolor. În amestec cu gazolina formează un dizolvant pentru cauciuc, răşini etc.

Acetatul de amil, $CH_3-COOC_5H_{11}$, este un lichid incolor, cu miros de banane; fierbe la 147,6°C. Este solubil în alcool şi eter, dar foarte puţin solubil în apă.

Se obţine din uleiul de fuzel din cozile de distilare de la fermentaţia alcoolică a cartofilor şi porumbului, sau din alchene obţinute din gazele de cracare din industria petrolieră. Are întrebuinţări multiple : la fabricarea pulberii fără fum, la prepararea esenţelor artificiale de flori şi fructe, la impregnarea ţesăturilor ignifuge, la fabricarea linoleumului, a vopselelor, a culorilor şi în industria textilă.

Alţi esteri se folosesc de asemenea ca esenţe de fructe :

formiatul de etil, $H-COOC_2H_5$, are miros de rom;

butiratul de etil, $CH_3-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$, are miros de ananas;

butiratul de izoamil, $(CH_3-(CH_2)_2-COOC_5H_{11}$, are miros de pere;

izovaleriantul de izoamil, $(CH_3)_2CH-CH_2-COOC_5H_{11}$, are miros de mere etc.

Ftalatul de butil, $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$, cunoscut sub numele de *palatinol*, este întrebuinţat ca plastifiant în industria materialelor plastice. Întrebuinţări similare au şi esterii acidului adipic, cum şi ai acidului sebacic cu alcooli superiori.

Poliesterii obţinuti prin condensarea unui acid dicarboxilic cu un alcool polihidroxilic au importanţă în industria răşinilor şi fibrelor sintetice. Astfel, *alchidalii*, rezultaţi de obicei din acidul ftalic sînt folosiţi în industria lacurilor şi vopselelor. *Politereftalatul de etilenă*, obţinut din tereftalat de metil şi etilenglicol, este fibra sintetică *terilen.*

Deosebit de importanţi sînt esterii naturali ai acizilor carboxilici : cerurile şi grăsimile.

CERURI

Cerurile sînt foarte răspîndite în natură, mai ales în regnul vegetal : aproape toate plantele au pe frunzele lor un strat de ceară. Cerurile sînt esteri ai acizilor monocarboxilici cu număr mare de atomi de carbon, cu alcooli monohidroxilici primari, tot cu număr mare de atomi de carbon Cerurile naturale nu sînt substanţe unitare, ci, de obicei, sînt amestecuri de diferiţi esteri cu acizi şi alcooli liberi, precum şi cu alcani.

Deşi există multe varietăţi de ceruri : animale, vegetale şi minerale (solide şi lichide), numai cîteva au importanţă tehnică.

Ceara de albine este un amestec de esteri formaţi din acizi monocarboxilici şi alcooli monohidroxilici saturaţi (ambii cu C_{24}—C_{34}, cu număr par de atomi de carbon), acizi şi alcooli în stare liberă şi alcani (cu C_{25}—C_{31}, cu număr impar de atomi de carbon).

În stare pură, ceara de albine este o masă, fără miros şi fără gust, care se înmoaie la încălzire şi se topeşte la temperatura de circa 64°C. Este plastică. La temperatura obişnuită este insolubilă în apă şi alcool; la cald însă, se dizolvă în alcool şi în alţi dizolvanţi organici. Ceara de albine se foloseşte la fabricarea lumînărilor (în amestec cu stearină), a fagurilor artificiali, în cosmetică etc.

Ceara din grăsimea de pe lîna de oaie este un component al grăsimii brute (*lanolina*), din care se separă fie prin răcire fracţionată (ceara se topeşte la temperatură înaltă, pe cînd acizii graşi mult mai jos), fie prin îndepărtarea grăsimii cu un dizolvant (de obicei acetonă).

Lanolina este un amestec de esteri formaţi din acizi foarte variaţi ca structură, cu C_9—C_{31}, care conţine şi diferiţi alcooli şi acizi liberi; se topeşte în jurul temperaturii de 52°C.

Spermaceti (spermanţetul) este componentul solid al uleiului extras dintr-un mamifer marin, caşalotul. Este format aproape în întregime din esterul acidului palmitic, $CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$, cu alcool cetilic, $CH_3-(CH_2)_{14}-CH_2OH$. (Uleiul de spermaceti este un amestec de esteri ai unor acizi monocarboxilici saturaţi cu C_{12}—C_{16}, cu alcool oleic.)

Spermanţetul este o masă albă, sidefoasă, semiopacă. Se topeşte în jurul temperaturii de 45°C. Mai de mult era folosit la fabricarea lumînărilor de calitate superioară. (Arde cu flacără luminoasă, fără miros.) Este însă un produs scump. Astăzi întrebuinţările lui sînt limitate (în cosmetică şi în industria farmaceutică).

Ceara de carnauba este ceara cu care sînt acoperite frunzele unui palmier din Brazilia („*Copernicia cerifera*"). Se prezintă ca o masă cenuşie-brună, cu punct de topire mai ridicat decît al celorlalte ceruri (în jurul temperaturii de 85°C). Este folosită în industria lacurilor şi vopselelor, a cremelor de ghete şi ca material izolant.

Ceara montană este bitumul primar al cărbunelui brun. Este formată din esteri ai acizilor şi alcoolilor cu molecule mari, cum şi din acizi liberi şi alcani. În stare pură este o masă albă; se topeşte în jurul temperaturii

de 76°C. Culoarea galbenă-neagră pe care o are de obicei se datorește conținutului unei rășini cu care este amestecată. În mod obișnuit se întrebuințează nerafinată, ca material electroizolant, pentru impregnarea hîrtiei, a țesăturilor, la fabricarea plăcilor de gramofon, a unor vopsele speciale etc.

GRĂSIMI

Materiile grase sînt substanțe de rezervă adunate în celule animale și vegetale. La animale, se găsesc de obicei sub piele sau în jurul anumitor organe : ficat, rinichi etc. La plante, se găsesc în semințe sau fructe și folosesc drept hrană germenului.

Cele mai importante materii grase de origine vegetală sînt: uleiul de in, uleiul de mac, uleiul de soia, uleiul de floarea soarelui, uleiul de bumbac, uleiul de măsline, uleiul de rapiță, uleiul de arahide, uleiul de ricin, untul de cocos etc. ; cele mai importante materii grase de origine animală sînt : untura de porc, seul de bovine, untul, uleiul de oase, uleiul de coarne și copite, untura de pește și altele. (Prin uleiuri se desemnează în mod obișnuit materiile grase în stare lichidă.)

Din punct de vedere chimic, grăsimile sînt esteri ai glicerinei (deosebindu-se prin aceasta de ceruri, care sînt esteri ai alcoolilor monohidroxilici). Varietatea grăsimilor depinde, de aceea, de natura acizilor care formează esterii glicerinei. Dintre acizi, cei mai numeroși sînt acizii monocarboxilici saturați cu catenă normală și număr par de atomi de carbon, adică acizii grași propriu-ziși. În grăsimile solide este totdeauna prezent *acidul palmitic*, $CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$. În cantități mai mici se găsesc *acidul stearic*, $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$, și *acidul miristic*, $CH_3-(CH_2)_{12}-COOH$, apoi *acidul butiric*, $CH_3-(CH_2)_2-COOH$, *acidul capronic*, $CH_3-(CH_2)_4-COOH$, *acidul caprilic*, $CH_3-(CH_2)_6-COOH$, și *acidul caprinic*, $CH_3-(CH_2)_8-COOH$. De asemenea mai sînt prezenți și acizi caracteristici grăsimii respective ; de exemplu, în arahide se găsește *acidul arahic*, $CH_3-(CH_2)_{18}-COOH$. În general s-au identificat acizii grași cu $C_4 - C_{22}$.

În grăsimile lichide sînt prezenți acizii nesaturați. Ca acid cu o dublă legătură, totdeauna prezent, este *acidul oleic*, $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-$ $-(CH_2)_7-COOH$; ca acid cu două duble legături, foarte des întîlnit este *acidul linolic*, $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-$ $-COOH$, iar ca acid cu trei duble legături, *acidul linolenic*, CH_3-CH_2- $-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$. *Acidul ricinoleic*, $CH_3-(CH)_2)_5-CHOH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$, este un hidroxi-acid întîlnit în mare proporție în uleiul de ricin.

În grăsimi s-au mai identificat diferiți acizi nesaturați de importanță redusă.

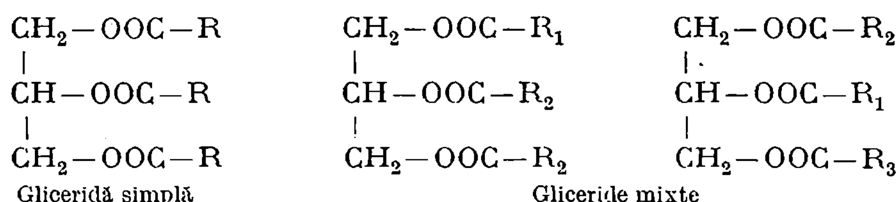
Cu cît acidul are un grad de nesaturare mai mare, cu atît grăsimea respectivă este mai fluidă.

Deşi în compoziţia unei grăsimi intră un număr destul de mare de acizi, de obicei predominanţi sînt numai doi sau trei; ei imprimă grăsimi *consistenţă*. După consistenţă, grăsimile se împart în: *solide*, *semisolide* şi *lichide*. În grăsimile solide predomină acizii saturaţi. De exemplu, în grăsimea de bovine sau de porcine, în proporţie mare se găsesc: acidul palmitic (26—33%), acidul oleic (40—48%) şi acidul stearic (15—28%). În grăsimile semisolide predomină atît acizi saturaţi, cît şi acizi nesaturaţi; de exemplu în untul de vacă se găsesc acidul palmitic (12—17%) şi acidul oleic (31—42%). În grăsimile lichide — uleiuri — predomină acizi nesaturaţi; de exemplu, în uleiul de măsline, în proporţie mare se găseşte acid oleic (69—84%), pe lîngă acidul palmitic (7—10%) şi acidul linolic (4—12%), sau în uleiul de in predomină acidul linolenic (25—40%), pe lîngă acidul linolic (20—60%) şi acidul oleic (5—20%). De aceea se obişnuieşte să se clasifice acizii din grăsimi în două categorii: *acizi principali* (care se găsesc în proporţie mai mare de 10%) şi *acizi secundari*.

De multe ori, chiar acizii conţinuţi în cantităţi mici (acizi secundari) imprimă grăsimii o anumită caracteristică. Este cazul, de exemplu, al acidului butiric în untul de vacă (în care se găseşte în proporţie de 4%).

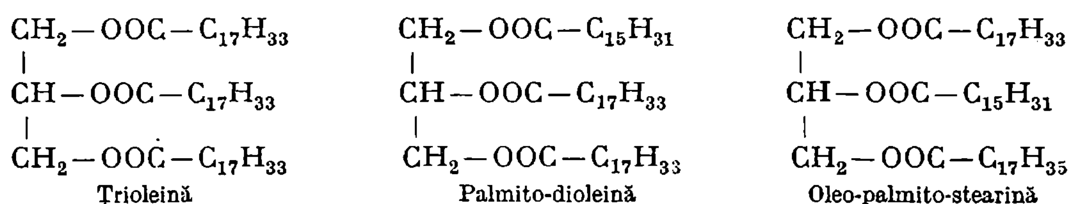
Gliceride. Esterii acizilor cu glicerina se numesc *gliceride*. Glicerida acidului oleic se numeşte *trioleină*; glicerida acidului palmitic se numeşte *tripalmitină*; glicerida acidului stearic se numeşte *tristearină*. Prima este lichidă, celelalte sînt solide.

Structura gliceridelor din grăsimi este foarte variată, ţinînd seamă de varietatea acizilor care intervin la formarea lor. Foarte rar se întîlnesc gliceride *simple* (la care esterificarea s-a făcut cu un singur acid). De cele mai multe ori, se întîlnesc gliceride *mixte*, adică rezultate prin esterificare cu doi sau chiar cu trei acizi diferiţi:



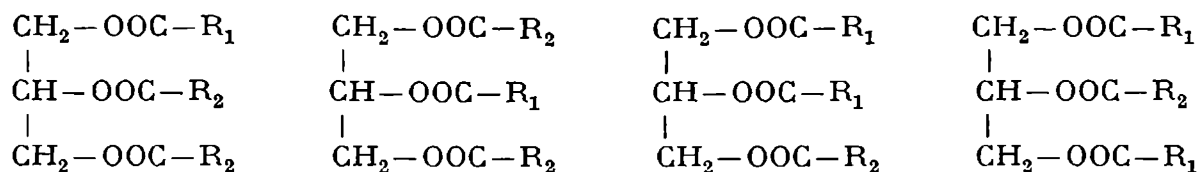
Glicerídă simplă — Gliceride mixte

De exemplu, în cazul trioleinei — componentul principal al uleiului de măsline — esterificarea se face cu acid oleic ($R = C_{17}H_{33}$); în cazul palmito-dioleinei, esterificarea se face cu acid palmitic şi acid oleic ($R_1 = C_{15}H_{31}$, $R_2 = C_{17}H_{33}$), iar în cazul oleo-palmito-stearinei, esterificarea se face cu acizii palmitic, oleic şi stearic ($R_1 = C_{15}H_{31}$, $R_2 = C_{17}H_{33}$, $R_3 = C_{17}H_{35}$):



Trioleină — Palmito-dioleină — Oleo-palmito-stearină

Doi acizi pot forma mai multe gliceride mixte, după poziția grupei hidroxil esterificate. Astfel, notînd cu R_1 și R_2 radicali de hidrocarburi ai acizilor respectivi, ar putea exista următoarele tipuri de gliceride mixte :



Proprietățile grăsimilor sînt determinate nu numai de structura și cantitatea acizilor, ci și de poziția pe care o ocupă aceștia în gliceride.

Pe lîngă gliceride, în grăsimi se găsesc și alte substanțe, în proporții mici : *colesterolul*, $C_{27}H_{46}O$, un alcool policiclic,se găsește în toate grăsimile animale, iar *fitosterolul*, $C_{26}H_{44}O$, tot un alcool policiclic, în toate grăsimile vegetale.

Rolul grăsimilor în organismul animal. Grăsimile fac parte din clasa *lipidelor*, produși naturali, de importanță biologică, care conțin în compoziția lor acizi monocarboxilici superiori. Ele constituie unul din alimentele esențiale necesare organismului, fiind o sursă pentru producerea de energie (ca și hidrații de carbon). În plante, grăsimile sînt sintetizate din amidon — produsul de asimilație a bioxidului de carbon de către plante. În animale, grăsimile sînt introduse în organism prin alimentație, dar pot fi și sintetizate din hidrați de carbon. Aceștia, prin procese biochimice, sînt transformați în glicerină și acizi grași. Sinteza acizilor superiori din hidrați de carbon este un proces invers procesului de degradare suferit de grăsimi în organismul animal.

Degradarea grăsimilor în organism începe cu o hidroliză produsă de enzime. Aceste enzime, numite *lipaze*, se găsesc în salivă, în sucul gastric, în sucul intestinal și în diferite organe, mai ales în ficat. Acizii rezultați prin hidroliza enzimatică a grăsimilor străbat peretele intestinului și se combină apoi din nou cu glicerina, regenerînd grăsimile (substanțe de rezervă).

În celulele organismului, prin oxidări și hidrolize alternative, moleculele acizilor cu număr par de atomi de carbon se scindează în poziția β față de grupa carboxil ; se formează acid acetic și diferiți acizi cu un număr din ce în ce mai mic de atomi de carbon, pînă la acidul acetilacetic, $CH_3—CO—CH_2—COOH$, un acid β-cetonic. Acesta este apoi oxidat în mușchi pînă la bioxid de carbon și apă.

Procesele oxidative suferite de acizii grași în organism sînt enzimatice ; ele furnizează energia necesară corpului.

Obținerea materiilor grase. Materiile grase, indiferent de proveniență, se supun mai multor operații fizice și chimice, pentru separarea lor din materiale prime și pentru purificare.

Uleiurile se obțin fie prin presare, fie prin extracție cu dizolvanți.

Presarea semințelor plantelor oleaginoase sau a anumitor fructe, după ce acestea în prealabil au fost curățite de praf, pămînt și alte impurități însoțitoare, se face în prese de diferite sisteme, de obicei hidraulice. Pentru obținerea unui ulei de calitate superioară, cum este cel de măsline, presarea se face la rece. În mod obișnuit, însă, înainte de a fi supuse presării, semințele se încălzesc la o temperatură nu prea ridicată, pentru a micșora umiditatea din sămînță și, în același timp, pentru a mări fluiditatea uleiului.

Cojile de semințe rămase de la presare formează ,,turtele'', care mai conțin 5—10% ulei; acesta se mai poate extrage apoi cu dizolvanți (uleiul obținut este însă de calitate inferioară). Fiind compuse din proteine și hidrați de carbon, turtele reprezintă un foarte valoros nutreț pentru vite.

Extragerea cu dizolvanți este un procedeu superior presării, prezentînd avantaj economic (randamentul în ulei este mai mare). Ca dizolvanți se întrebuințează benzina ușoară, benzenul, sulfura de carbon care sînt mai ieftine, sau tricloretilena, tetraclorura de carbon etc.

După extracție, dizolvantul se recuperează.

Grăsimile se obțin, de obicei, prin topirea materiilor prime care le conțin, sau, uneori, prin extracție cu dizolvanți (de exemplu, grăsimea din oase se extrage cu benzină). Pentru extragerea untului, care se găsește în lapte sub formă de emulsie, se aplică principiul centrifugării.

Grăsimile și uleiurile obținute, indiferent de procedeu, sînt în stare brută; ele mai pot conține substanțe în suspensie, apoi diferite materii mucilaginoase (proteine, fosfatide etc.) în stare coloidală, acizi grași liberi și substanțe care imprimă grăsimii culoare și miros și care stînjenesc la utilizare. De aceea ele trebuie purificate (rafinate).

— Eliminarea suspensiilor din grăsimi se face prin decantarea grăsimii lichide sau prin presarea ei prin filtre-prese.

— Materiile mucilaginoase se îndepărtează prin tratarea uleiului cu cantități mici de acid sulfuric, care le carbonizează și le coagulează; acestea se depun, antrenînd și alte impurități.

— Acizii grași liberi, rezultați în timpul diferitelor operații, se îndepărtează tratînd grăsimea cu hidroxid alcalin, cu lapte de var, carbonat de sodiu etc; se formează săpunurile respective, insolubile în grăsimi și uleiuri, și care se depun, antrenînd totodată și substanțele coloidale.

— Decolorarea grăsimilor și uleiurilor se face cu pămînturi decolorante (pămînt de Florida) sau cu cărbune activ.

— Dezodorizarea grăsimilor se realizează prin introducerea în masa de ulei sau de grăsime a unui curent de abur supraîncălzit la circa 200°C, care antrenează aldehidele, cetonele și alte materii volatile ce imprimă miros uleiului.

Proprietățile grăsimilor. Grăsimile fiind amestecuri de gliceride nu au un punct net de topire, ci se topesc într-un interval de temperatură. De exemplu, untul de vacă se topește între 20 și 24°C, seul de bou între 30 și 40°C. Punctele de solidificare nu corespund cu cele de topire, ci sînt mai scăzute. Punctul de solidificare al unei grăsimi depinde de natura acizilor componenți; cu cît proporția de acizi saturați este mai mare, cu atît punctul de solidificare al grăsimii este mai ridicat. La încălzire, încă înainte de temperatura de fierbere, grăsimile se descompun; de aceea nu pot fi distilate.

În apă, grăsimile sînt insolubile; ele formează cu apa emulsii. Eterul, sulfura de carbon, benzenul, toluenul, tetraclorura de carbon, cloroformul și tricloretilena sînt dizolvanți ai grăsimilor.

Dintre *reacțiile grăsimilor* trebuie menționată în primul rînd hidroliza (sau saponificarea). Grăsimile mai pot fi apoi hidrogenate catalitic (v. „*Întărirea grăsimilor*"). Din cauza dublelor legături în molecula unora din acizii componenți, grăsimile pot adiționa bromul și iodul. De asemenea grăsimile pot suferi procese de autoxidare (v. „*Rîncezirea grăsimilor*") și polimerizarea (v. „*Sicativarea*").

Solidificarea grăsimilor. Acizii grași nesaturați și gliceridele lor au puncte de topire mai scăzute decît cei saturați. Transformarea acizilor nesaturați în corespondenții lor saturați face posibilă ridicarea punctului de solidificare al uleiului, respectiv întărirea acestuia. Aceasta se realizează introducînd în uleiul încălzit, hidrogen sub presiune, în prezența de catalizator (nichel fin divizat, paladiu, platină etc.).

Hidrogenarea se efectuează la 150—200°C, sub presiunea de 2—15 at, în autoclave, în care se introduce uleiul amestecat cu catalizatorul, în contracurent cu hidrogenul. După ce uleiul s-a hidrogenat, el este separat de catalizator, fie trecîndu-l prin filtre-prese, (fig. 81), fie prin centrifugare.

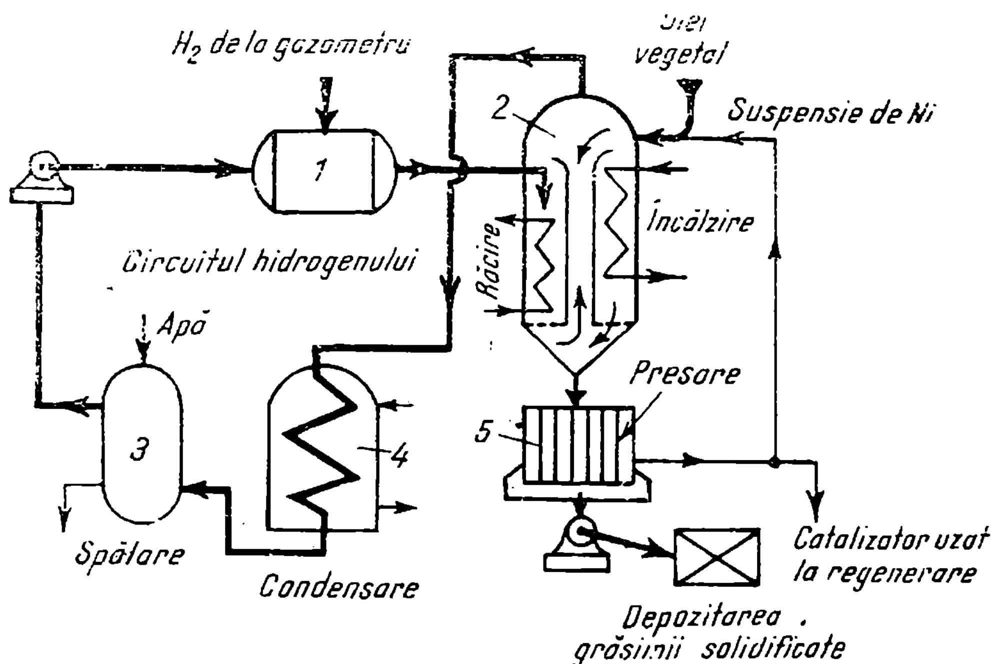
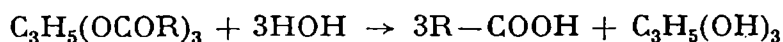


Fig. 81. Schema procesului de solidificare a grăsimilor :
1 — rezervor cu H_2 sub presiune ; *2* — reactor pentru cataliză ; *3* — turn de spălare ; *4* — turn de condensare ; *5* — filtru-presă.

În timpul hidrogenării dispare mirosul neplăcut pe care îl au unele uleiuri. În modul acesta se prepară margarina, folosind ca materii prime uleiuri vegetale sau animale. (Margarina este o emulsie de grăsime vegetală sau animală în lapte.)

Saponificarea grăsimilor. Grăsimile solide se pot scinda, în anumite condiții, în acizi grași și glicerină, produse de importanță tehnică. Scindarea, adică hidroliza grăsimii :



$$C_3H_5(OCOR)_3 + 3HOH \rightarrow 3R-COOH + C_3H_5(OH)_3$$

se realizează pe mai multe căi.

1. *Fierberea cu hidroxid de sodiu* a grăsimii este un procedeu vechi, aplicat astăzi exclusiv pentru fabricarea săpunurilor. Prezintă dezavantajul că glicerina pusă în libertate se extrage greu din așa-numitele „ape glicerinoase".

2. *Scindarea cu apă* în autoclavă se realizează prin amestecarea grăsimii cu circa 10% apă și mici cantități de oxid de zinc, singur sau amestecat cu pulbere de zinc, și încălzind amestecul în autoclave, la 6—8 at și circa 150°C. Acizii grași scindați din grăsime formează cu oxidul de zinc săpunurile respective.

În autoclavă se separă două straturi; stratul inferior este format din apa în care se găsește glicerina (apa glicerinoasă), iar stratul superior este format din acizi liberi, amestecați cu săpunurile de zinc. Amestecul de acizi și săpunuri se tratează apoi cu acid sulfuric diluat, pentru punerea în libertate a acizilor grași din sărurile lor de zinc.

3. *Scindarea cu ajutorul reactivului Twitchell* constă în fierberea grăsimii cu cantități mici din acest reactiv, cu puțin acid sulfuric și apă. Reactivul se prepară tratînd cu acid sulfuric concentrat un amestec de o hidrocarbură aromatică și un acid nesaturat cu masă moleculară mare. În prima etapă, din acidul nesaturat și hidrocarbura aromatică se formează un produs de adiție, care suferă apoi o sulfonare la nucleul aromatic. Așa, de exemplu, prin tratarea cu acid sulfuric a unui amestec de naftalină și de acid oleic, rezultă acidul naftalin-stearo-sulfonic.

Reactivul *Twitchell* are rol de catalizator.

Rezultate bune dă și *reactivul Petrov*, obținut prin sulfonarea acizilor naftenici din petrol. Rolul acestor reactivi se bazează pe proprietatea lor de a fi solubili atît în grăsimi, cît și în apă, mărind astfel suprafața de contact grăsime-apă și accelerînd reacția de hidroliză.

4. *Scindarea biochimică* constă în amestecarea grăsimii cu semințe de ricin și apă, cu o concomitentă suflare de aer la o temperatură de cel mult 40°C. În sămînța de ricin există un ferment, *lipaza*, care activează scindarea. Pentru o mai bună activare a lipazei, se mai adaugă o cantitate mică de sulfat de mangan sau acid acetic. Durata reacției este de circa 48 h. După aceea se adaugă acid sulfuric și se încălzește la 75—85°C. Se separă trei straturi: stratul inferior, cu apă glicerinoasă, stratul intermediar, format din grăsime nehidrolizată, enzima etc., și stratul superior, format din amestecul de acizi liberi, solizi și lichizi.

Amestecul de acizi, după răcire, se supune presării pentru a se separa stearina de oleină.

Sulfonarea uleiurilor. Dacă uleiul de ricin (mai rar cel de măsline) este tratat cu acid sulfuric concentrat, se produce o scindare parțială a glicerinei și se formează esteri ai acidului sulfuric (prin reacția acestuia cu grupa —OH din acidul ricinoleic, sau prin adiția lui la dubla legătură a acidului oleic). Excesul de acid sulfuric se îndepărtează cu apă. Rezultă un ester sulfuric, așa-numitul *ulei sulfonat* (*ulei de roșu turcesc*), care — da-

torită proprietăților de udare și de emulsionare — se folosește în industria textilă și a pielăriei, ca detergent.

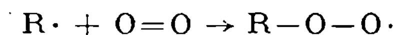
Rîncezirea grăsimilor. Grăsimile în stare pură sînt neutre (nu conțin acizi liberi); ele nu au miros și nici gust. Păstrate mai mult timp în prezența aerului și luminii, ele capătă miros și gust neplăcut; se spune că grăsimile *rîncezesc*. Rîncezirea este datorită unor procese de descompunere destul de complicate, de natură chimică, fotochimică sau biochimică (cauzată de anumite microorganisme).

În prima etapă, grăsimea este hidrolizată, adică scindată în glicerină și acizii componenți, saturați și nesaturați. Acizii nesaturați suferă apoi autoxidări și se transformă în aldehide și cetone cu număr mai mic de atomi de carbon. Prezența unora dintre aceste cetone imprimă grăsimii mirosul și gustul rînced. La reîncezire, crește aciditatea liberă a grăsimii.

Sicativarea uleiurilor. În prezența aerului, uleiurile se comportă diferit. Unele cînd sînt întinse în strat subțire, formează, după cîtva timp de contact cu aerul, o peliculă solidă, un film; altele rămîn nemodificate. După această comportare, uleiurile se clasifică în: *uleiuri sicative*, care se usucă în contact cu aerul, și *uleiuri nesicative*, care rămîn neschimbate. O categorie intermediară o formează *uleiurile semisicative*. Această proprietate are importanță tehnică, mai ales la fabricarea vopselelor și lacurilor, care trebuie să se întărească în scurt timp, formînd un film rezistent și elastic.

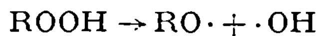
Întărirea uleinrilor, adică *sicativarea*, are la bază un proces de oxidare și polimerizare, care se desfășoară după mecanismul reacțiilor înlănțuite prin radicali liberi. Se întăresc acele uleiuri care au conținut de acizi grași nesaturați, îndeosebi de acizi cu duble legături conjugate.

Se pare că în timpul uscării, adică al procesului de autoxidare, din radicalul acidului organic legat de glicerină și oxigenul din aer se formează radicali peroxidici liberi:



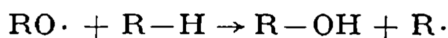
$$R\cdot + O{=}O \rightarrow R{-}O{-}O\cdot$$

care se transformă în hidroperoxizi, R—O—OH. Aceștia se rup în doi radicali:

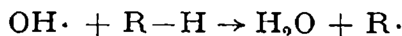


$$ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$$

care inițiază lanțul de reacții cu resturile de acizi nesaturați:

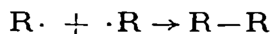


$$RO\cdot + R{-}H \rightarrow R{-}OH + R\cdot$$



$$OH\cdot + R{-}H \rightarrow H_2O + R\cdot$$

Radicalii organici rezultați în cursul acestor reacții înlănțuite se stabilizează prin dimerizare:



$$R\cdot + \cdot R \rightarrow R{-}R$$

Procesul de autoxidare este accelerat prin introducerea unor substanțe, numite *sicativi*; acestea sînt săruri de mangan, cobalt sau zinc ale unor acizi grași (oleați), acizi naftenici (naftenați), sau ale unor acizi din rășini (rezinați). Rolul lor constă în a iniția lanțul de reacții. Așa de exemplu, uleiul de in, prin adăugare de sicativ, chiar la rece, întins în strat subțire, formează un film, care în contact cu aerul, se usucă în maximum 24 h, pe cînd fără sicativ, filmul se usucă abia în 5 zile.

Uleiurile sicative se pot prepara și la cald, amestecînd direct uleiul de in cu oxizi de cobalt, mangan, plumb, la 250—300°C (ulei de in fiert). Oleații sau rezinații se formează pe loc și se dizolvă în ulei. De cele mai multe ori se prepară separat sicativii (rezinați sau naftenați de cobalt, mangan sau plumb), care apoi se dizolvă în ulei la circa 150°C. Asemenea uleiuri se numesc *firnisuri*.

Dacă uleiurile se încălzesc la 250—300°C fără catalizator, fie în aer liber, fie în atmosferă de gaz inert, polimerizarea este mult accelerată. Asemenea uleiuri se numesc *uleiuri polimerizate*.

Tot așa dacă prin masa de ulei de in, încălzită la 100—130°C, se introduce un curent de aer sau de oxigen, procesul de oxidare este accelerat și uleiul se îngroașă. Asemenea uleiuri se numesc *uleiuri oxidate* sau *uleiuri suflate*.

Identificarea grăsimilor. Pentru identificarea grăsimilor s-au stabilit anumite caracteristici, determinate prin metode fizice sau chimice :

— temperatura de topire (pentru grăsimile solide) și de solidificare (pentru uleiuri) ;

— indicele de refracție ;

— indicele de saponificare (se exprimă în mg KOH necesari pentru saponificarea a 1 g grăsime) ;

— indicele de aciditate (reprezintă conținutul de acizi grași din grăsime ; se exprimă în mg KOH necesari pentru neutralizarea a 1 g grăsime) ;

— indicele de esterificare (reprezintă cantitatea de acizi esterificați ; este diferența dintre indicele de saponificare și indicele de aciditate) ;

— indicele de iod (indică conținutul de acizi nesaturați din grăsime ; se determină după cantitatea de iod adiționată la dubla legătură C=C din acizi și se exprimă în procente de iod, adică în g iod adiționate de 100 g grăsime) ;

— indicele de acetilare (arată conținutul de hidroxi-acizi din grăsimi ; se determină prin acetilarea grupelor —OH din acizi cu anhidridă acetică).

Săpunuri. Săpunurile sînt sărurile metalice ale acizilor grași superiori (cu cel puțin C_8). Formula generală a unui săpun este $R-COOM^I$, unde M^I reprezintă metalul. Cele mai importante sînt săpunurile de sodiu și de potasiu, fiind solubile în apă. Dar și alte săpunuri au importanță tehnică. De exemplu, oleații de cobalt, nichel, mangan, plumb au proprietăți sicative; săpunurile de aluminiu au proprietăți de impregnare; săpunurile de calciu și de magneziu, fiind insolubile în apă, folosesc la determinarea durității apelor.

Ca materii prime pentru fabricarea săpunurilor se pot folosi orice grăsimi naturale — vegetale sau animale — resturi de grăsimi, cum și acizi naftenici (din petrol) și acizi rezinici (din rășini). În industrie, săpunu-

rile se obțin, de aceea, fie prin saponificarea grăsimilor și uleiurilor, fie prin neutralizarea unor acizi grași superiori.

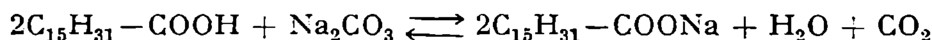
Saponificarea grăsimilor sau uleiurilor se face prin fierbere cu hidroxid de sodiu sau de potasiu ; rezultă săruri alcaline ale acizilor grași (săpunuri) și glicerină.

Materia grasă se încălzește cu abur, la 100°C, în cazane încălzite, după care se adaugă hidroxid de sodiu, pînă la reacție alcalină, și se fierbe. Se obține un amestec de săpun, glicerină, apă și impurități din materia primă grasă (*săpun-clei*). Pentru separarea săpunului se adaugă clorură de sodiu ; se formează un strat de săpun (*săpun-miez*) topit, iar la fundul cazanului rămîne apa glicerinoasă (din care se poate extrage apoi glicerina).

Prin adăugarea clorurii de sodiu, care conține aceiași ioni ca moleculele de săpun (Na^+), se micșorează disocierea acestora, ceea ce duce la o mărire a concentrației în săpun nedisociat, deci, prin depășirea produsului de solubilitate, la separarea săpunului solid.

Neutralizarea acizilor grași superiori este un procedeu care dobîndește importanță crescîndă ca urmare atît în vederea economisirii materiilor grase care ar putea fi folosite în scopuri nutritive, cît și a cerințelor din ce în ce mai mari de săpun. Acizii superiori necesari neutralizării pot fi obținuți prin oxidarea unor parafine superioare.

Neutralizarea acizilor grași superiori se face la cald, cu hidroxid de sodiu sau de potasiu ; de asemenea se poate folosi o soluție apoasă de carbonat de sodiu :



$$2C_{15}H_{31}-COOH + Na_2CO_3 \rightleftarrows 2C_{15}H_{31}-COONa + H_2O + CO_2$$

Acid palmitic

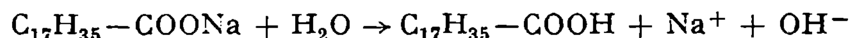
Prelucrarea ulterioară a săpunului brut obținut pe această cale se face la fel ca la săpunul obținut prin saponificarea unor materii grase.

Săpunul miez conține 60—65% acizi grași ; el se folosește ca săpun de rufe. Prin uscarea lui rezultă un săpun cu 80—85% acizi grași, care— parfumat cu diferite esențe mirositoare — este folosit ca săpun de toaletă. Săpunurile medicinale conțin adaosuri de fenol, sublimat, sulf, gudroane etc.

De cele mai multe ori, pentru consistență se adaugă substanțe de umplutură : silicat de sodiu, carbonat de sodiu, clei, talc etc.

Calitatea săpunului depinde atît de natura acidului gras, cît și de natura metalului. Acizii nesaturați dau săpunuri moi, care spumează cu apa ; cei saturați dau săpunuri tari, care nu spumează bine. Săpunurile de sodiu au consistență tare, pe cînd cele de potasiu sînt moi.

Palmitatul și stearatul de sodiu sînt insolubili în apă rece, dar solubili în apă caldă. Prin răcirea soluțiilor fierbinți se formează un fel de gel. Datorită acidității reduse a acizilor grași, sărurile alcaline hidrolizează în soluție apoasă, soluția avînd reacție alcalină ; de exemplu :



$$C_{17}H_{35}-COONa + H_2O \rightarrow C_{17}H_{35}-COOH + Na^+ + OH^-$$

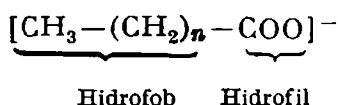
Acidul gras liber, rezultat la hidroliză, rămîne dizolvat coloidal. Un adaos de acid separă acizii grași insolubili din soluții de săpun (după cum un adaos de clorură de sodiu separă săpunul sub formă de gel).

Solubilitatea săpunului scade cu lungimea catenei de atomi de carbon.

Sărurile de calciu și de magneziu ale acizilor superiori sînt insolubile în apă; din această cauză apele dure, calcaroase, nu sînt bune pentru spălat cu săpun. Numai după ce ionii de calciu (respectiv de magneziu) au fost legați, începe acțiunea de spălare a săpunului. De aceea, cînd se folosește o apă dură la spălat, consumul de săpun este mai mare.

Acțiunea de spălare a săpunului se bazează pe proprietatea lui de a ajuta formarea emulsiilor cu apă a uleiurilor și grăsimilor.

Această proprietate este datorită structurii moleculei de săpun. După cum se știe, molecula de săpun este formată dintr-un rest de hidrocarbură filiformă, de anumită lungime, și un anion de carboxilat. Restul de hidrocarbură nu are afinitate pentru apă, adică este hidrofob, pe cînd anionul de carboxilat, COO^-, conținînd o grupă polară, are afinitate pentru apă, adică este hidrofil:



În soluții foarte diluate, moleculele de săpun sînt disociate electrolitic: $[R-COO]^- Na^+$.

În soluții mai concentrate se produce o asociație a mai multor anioni de săpun: rezultă asociații moleculare mai mari, *micele*, de mărimea unor particule coloidale. Formarea micelelor se produce astfel, încît moleculele așezate în exterior să aibă totdeauna spre suprafață grupa polară $-COO^-$ (fig. 82). Particula coloidală fiind mare, se deplasează cu mai multă greutate în soluție. În schimb, sarcina ei este cu mult mai mare decît a unei singure molecule de acid gras. (De exemplu, dacă particula este formată din 10 molecule de palmitat de sodiu, ea va avea 10 sarcini negative.) Din cauza caracterului polar mai puternic al micelei, un mare număr de molecule de apă sînt atrase de micela de săpun, fapt căruia i se datorește solubilitatea săpunului. (În soluție se găsesc ionii de Na^+.)

În soluții foarte concentrate, asociația este mult avansată; moleculele de săpun se așază paralel cu capetele catenelor hidrocarbonate așezate față în față și cu ionii carboxilat îndreptați spre apă. Între straturile de carboxilați se găsesc straturi de apă cu ionii de sodiu (fig. 83). Catenele hidrocarbonate ale acidului sînt menținute în poziții paralele între ele prin forțe van der Waals.

Datorită structurii lor bipolare, anionii de săpun au tendință să se adune la interfața unei soluții cu mediul înconjurător. De exemplu, la interfața lichid-aer, orientarea anionilor de săpun se face astfel, încît partea hidrofilă se află în apă, iar partea hidrofobă, în aer; în modul acesta tensiunea superficială a apei se micșorează.

Dacă în soluţie există bule de aer, moleculele, respectiv anionii de săpun, aşezîndu-se perpendicular pe acestea, formează pe suprafaţa de separare lichid-gaz un strat de absorbţie. Cînd bula se ridică la suprafaţă, ea antrenează o parte din lichidul soluţiei sub formă de peliculă. Aceste bule de aer, înconjurate de pelicula de săpun, formează *spuma*.

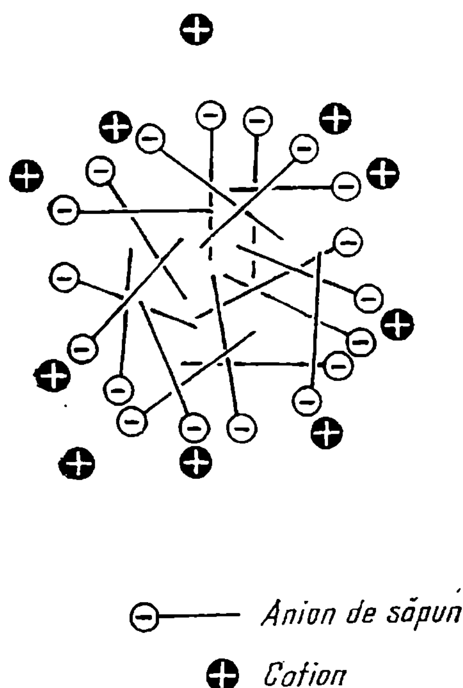


Fig. 82. Micele de săpun.

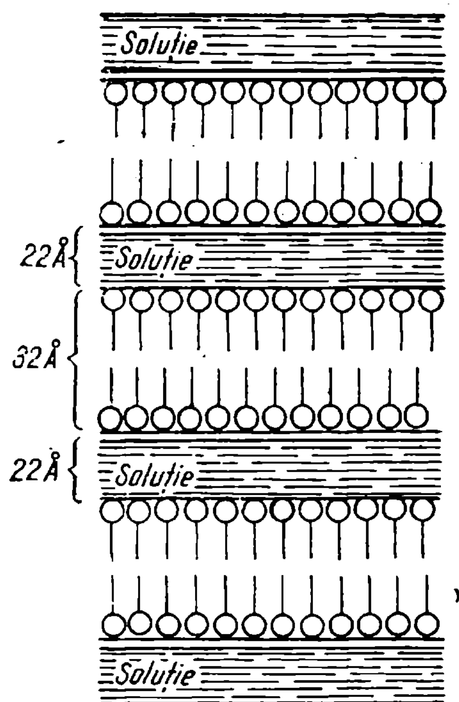


Fig. 83. Orientarea anionilor de săpun într-o soluţie apoasă concentrată.

Cînd se amestecă apa cu un lichid nemiscibil cu ea, de exemplu, ulei, acesta se adună la suprafaţa apei. Datorită tensiunii interfaciale mari între apă şi ulei, aceste două substanţe, aduse în dispersie, vor tinde să se atingă cu o suprafaţă cît mai mică ; uleiul dispersat în apă pe cale mecanică, se va aduna în picături din ce în ce mai mari, pînă ce, în final, se formează un singur strat de ulei.

Dacă se amestecă însă ulei cu o soluţie de săpun în apă se formează o emulsie de ulei în apă. Formarea emulsiei este datorită faptului că moleculele bipolare de săpun se aşază perpendicular pe interfaţa ulei-apă, orientîndu-şi partea hidrofilă spre apă, lichid bipolar, şi partea hidrofobă spre ulei, lichid nepolar (fig. 84). În modul acesta, stratul de molecule de săpun face legătura între cele două lichide nemiscibile. Se micşorează tensiunea superficială a uleiului, deci se accentuează tendinţa lui de a-şi mări suprafaţa ; se formează picături sferice de ulei cu diametrul cu atît mai mic, cu cît tensiunea superficială este mai mică. (S-a determinat că în apă, un centimetru cub de ulei de măsline formează 44 picături ; dacă se introduce săpun în apă rezultă 300 picături de ulei, adică s-a format o emulsie.)

Săpunul contribuind la formarea emulsiilor stabile este un *emulgator*.

În mod asemănător se comportă soluția de săpun față de impurități solide, de exemplu praf sau funingine. Soluția de săpun înconjoară particula solidă cu partea hidrofilă spre exterior, astfel încît se poate hidrata cu un număr mare de molecule de apă. Prin urmare, particulele solide, care nu sînt udate de apă curată, sînt udate de soluția de săpun.

Datorită proprietății lui de a micșora tensiunea interfacială la suprafețele lichid-lichid sau lichid-solid, săpunul îndepărtează particulele de impurități, lichide sau solide (grăsime, ulei, praf, funingene etc.) de pe suprafața de care erau aderente (piele, țesături textile) și le emulsionează sau la dispersează.

Agenți activi de suprafață. În afară de săpunuri, mai sînt și alte substanțe care micșorează tensiunea superficială a apei față de aer, cum și tensiunea ei interfacială față de alte substanțe ca : ulei, particule de impurități, materiale textile etc. Substanțele care micșorează tensiunea superficială a apei, influențînd prin aceasta puterea ei de udare, emulsionare și spumare, se numesc *agenți activi de suprafață* sau *agenți capilar activi*.

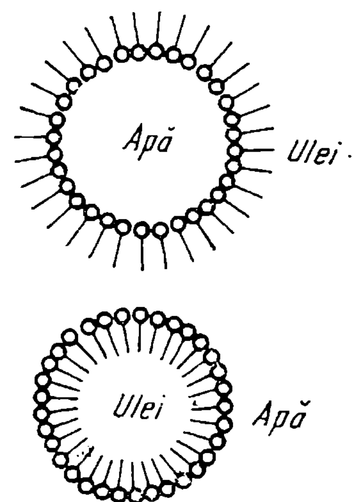


Fig. 84. Orientarea moleculelor de săpun la interfața ulei-apă.

Moleculele acestor substanțe au aceeași particularitate ca moleculele de săpun, adică au o parte polară și o parte nepolară. Partea polară este reprezentată prin grupe hidrofile, ca : $-COOH$, $-O-SO_3H$, $-NH_2$, $-OH$ alcoolic ; partea nepolară este restul alchil din moleculă. S-a observat că asemenea substanțe prezintă activitate superficială numai atunci cînd restul de hidrocarbură, R, conține cel puțin opt atomi de carbon liniari.

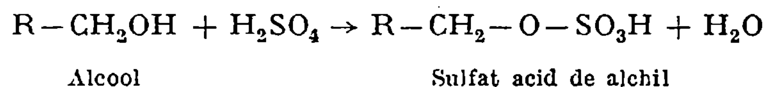
Agenții activi de suprafață, de sinteză, prezintă avantaje față de săpunuri. Astfel, după cum s-a arătat, săpunurile formează cu ape dure, săpunuri de calciu insolubile, fără putere de spumare, iar cu ape acide rezultă acizi grași, de asemenea insolubili și fără acțiune de spălare. Soluțiile apoase de săpun au reacții alcaline, din cauza hidrolizei, fiind deci puțin adecvate pentru scopuri speciale în industria textilă. Produsele de sinteză nu sînt scindate hidrolitic și nu formează săruri de calciu greu solubile. De aceea, detergenții nu își pierd acțiunea de spălare în apa dură.

Numeroasele grupe importante de agenți activi de suprafață pot fi cuprinse în trei clase : 1) *agenți anionici* ; 2) *agenți cationici* ; 3) *agenți neionici*.

1. *Agenți anionici*. Agenții activi de suprafață la care grupa hidrofilă a moleculei organice are sarcină negativă se numesc *agenți anionici* (*anionactivi*).

a) *Sulfații de alchil*, denumiți impropriu alcooli grași sulfonați, sînt esteri ai acidului sulfuric cu alcooli superiori,

($C_{10}-C_{18}$), respectiv sulfați acizi de alchil:

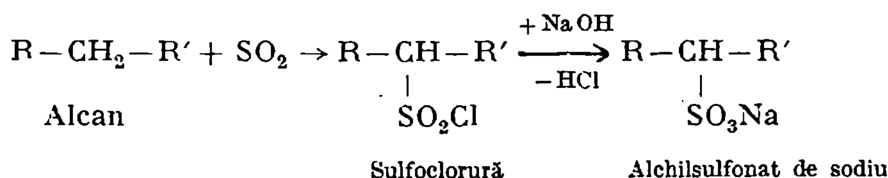


$$R-CH_2OH + H_2SO_4 \rightarrow R-CH_2-O-SO_3H + H_2O$$

Alcool — Sulfat acid de alchil

Prin neutralizarea cu hidroxid de sodiu a sulfatului acid rezultă substanțe a căror molecule conțin o catenă hidrocarbonată, R (hidrofobă), și o grupă finală $-SO_3H$ (hidrofilă). Datorită acidității mai pronunțate a grupei $-SO_3H$ în comparație cu grupa $-COOH$, sulfații de alchil nu hidrolizează ca săpunurile; ei sînt detergenți neutri. Sărurile lor de calciu, spre deosebire de săpunurile de calciu, sînt solubile în apă, astfel încît se poate folosi și apă dură pentru spălare. Alcoolii superiori necesari esterificării se obțin prin reducerea acizilor superiori corespunzători, care — la rîndul lor — se pot obține prin oxidarea parafinei.

b) *Alchilsulfonații* conțin grupa sulfonică legată direct de catena hidrocarbonată $-R-SO_3Na$. Ei se pot obține prin sulfoclorurarea unori alcani normali superiori și hidroliza sulfoclorurilor (*mersolilor*) rezultate intermediar:

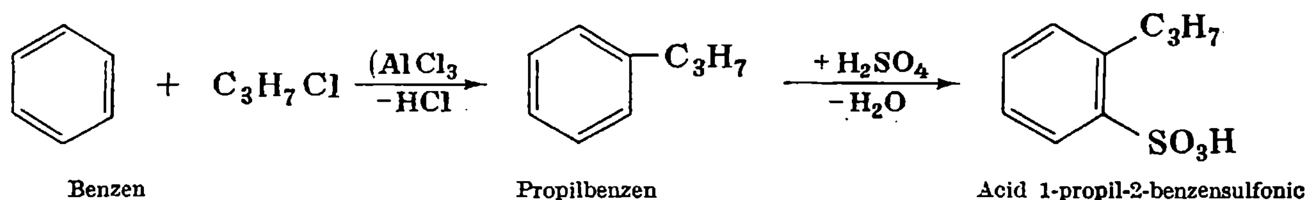


$$R-CH_2-R' + SO_2 \rightarrow R-CH(SO_2Cl)-R' \xrightarrow[-HCl]{+NaOH} R-CH(SO_3Na)-R'$$

Alcan — Sulfoclorură — Alchilsulfonat de sodiu

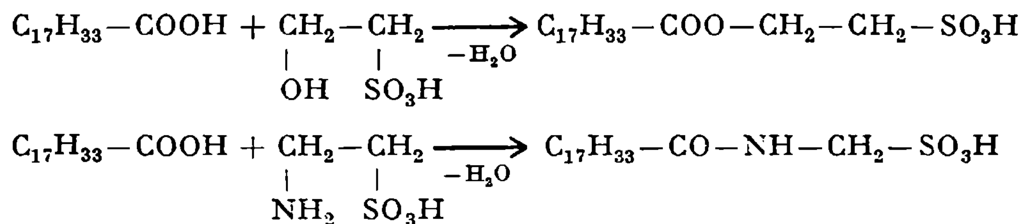
Sărurile de sodiu ale acizilor alchil sulfonici, *mersolații*, se folosesc ca detergenți, auxiliari pentru industria textilă, emulgatori etc.

c) *Alchilarilsulfonații* se obțin din benzen, naftalină etc., prin alchilare cu halogenuri de alchil (după metoda Friedel-Crafts) și sulfonarea alchilbenzenilor sau alchilnaftalinelor (cu acid sulfuric):



Alchilarilsulfonații manifestă excelente proprietăți de spălare, ceea ce justifică utilizarea lor pe scară largă ca detergenți.

d) *Produse de condensare ale acizilor grași cu alcooli sulfonați sau amine sulfonate* se obțin mai ales din acid oleic cu acidul 1-hidroxietan-2-sulfonic sau cu acidul 1-aminoetan-2--sulfonic:



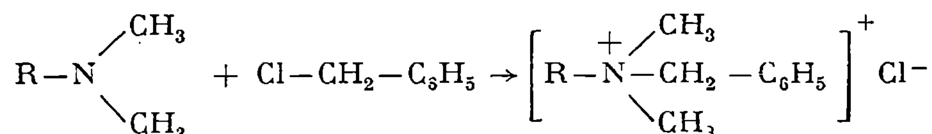
$$C_{17}H_{33}-COOH + CH_2(OH)-CH_2(SO_3H) \xrightarrow{-H_2O} C_{17}H_{33}-COO-CH_2-CH_2-SO_3H$$

$$C_{17}H_{33}-COOH + CH_2(NH_2)-CH_2(SO_3H) \xrightarrow{-H_2O} C_{17}H_{33}-CO-NH-CH_2-SO_3H$$

Produsele de condensare se cunosc sub numele de „*Igepon*".

2. *Agenți cationici.* Agenții activi de suprafață la care grupa hidrofilă a moleculei organice are sarcină pozitivă se numesc *agenți cationici* (*cationactivi*) sau *săpunuri inverse.* Săpunurile inverse nu reacționează cu ioni de metal și pot fi utilizați în soluție neutră sau acidă. În plus, au acțiune bactericidă, astfel încît pot fi folosite ca dezinfectanți.

Ca exemplu de agent cationactiv se menționează produsul, cunoscut sub numele *„Zephirol"*, care este o sare cuaternară de amoniu :



Alte săruri de amoniu se obțin prin alchilarea sau arilarea unor amine alifatice terțiare, superioare.

3. *Agenți neionici.* Agenții neionici conțin grupe hidrofile, nedisociabile, deși polare. Exemple sînt esterii parțiali ai acizilor grași ca pentaeritrita. Ei pot fi folosiți independent de p*H*-ul soluției.

Substanțele capilaractive au multiple utilizări ca agenți de curățire (detergenți), agenți de udare, emulgatori și dispersanți în gospodărie și în variate sectoare industriale. Astfel, în industria textilă, săpunurile alcaline clasice sînt înlocuite în măsură crescîndă cu substanțe capilaractive de sinteză, în diferite procese de înnobilare (umectare, spălare, colorare, impregnare, hidrofobare etc.) ; în industria pielăriei procesele de înmuiere, degresare, cenușerit, tăbăcire, impregnare etc. sînt de asemenea domenii de aplicații ale agenților activi de suprafață ; în industria metalurgică, în băile de fosfatare se adaugă agenți ionici ; la prelucrarea metalelor, viteza de tăiere este îmbunătățită prin adaosuri de emulsii apoase de săpunuri aminice, naftenați etc. ; la prepararea minereurilor sînt utilizați ca agenți de flotație alchilsulfați și alchilarilsulfonați, alcooli cu masă moleculară medie etc. ; la prelucrarea cauciucului se folosesc agenți capilaractivi ca stabilizatori pentru latex ; în industria petrolieră se folosesc naftenați, achilsulfonați etc. la extracția petrolului brut ; industria lacurilor și vopselelor, a antidăunătorilor, industria cosmetică sînt de asemenea consumatoare de substanțe capilar active.

COMBINAȚII ORGANICE CU SULF

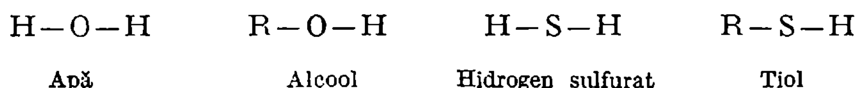
Multe combinații organice conțin sulf în compoziția lor. Ele pot fi considerate derivate din combinații anorganice ale sulfului, prin înlocuirea unui atom de hidrogen sau a unei grupe hidroxil cu un radical de hidrocarbură.

Combinațiile organice ale sulfului sînt : *tiolii* (sau *mercaptanii*) și *tiofenolii*, $R-SH$, *tioeterii* (sau *sulfurile*), R_1-S-R_2, *disulfurile*, $R_1-S-S-R_2$, *acizi sulfinici*, $R-SO_2H$, *sulfoxizii*, R_1-SO-R_2, *acizii sulfonici*, $R-SO_3H$, *sulfonele*, $R_1-SO_2-R_2$.

Cele mai importante sînt : tiolii, tioeterii și acizii sulfonici.

TIOLI

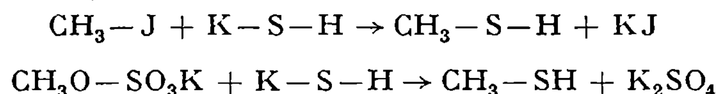
Dacă în molecula unui alcool, atomul de oxigen se consideră înlocuit cu un atom de sulf, se obțin combinații cu structură și proprietăți asemănătoare alcoolilor; ele se numesc *tioli* sau *mercaptani*. După cum molecula de alcool poate fi considerată ca derivat al apei prin înlocuirea unuia dintre atomii de hidrogen cu un radical de hidrocarbură, tot așa un tiol poate fi considerat derivat de la hidrogen sulfurat, prin înlocuirea unuia dintre atomii de hidrogen cu un radical de hidrocarbură:



H—O—H	R—O—H	H—S—H	R—S—H
Apă	Alcool	Hidrogen sulfurat	Tiol

Substanțele care conțin grupa funcțională —SH se denumesc prin sufixul *tiol*. De exemplu, CH_3-SH se numește metan*tiol*, C_2H_5-SH, etan*tiol*, C_6H_5-SH, benzen*tiol* (tiofenol) etc.

Tiolii se pot obține prin metode similare obținerii alcoolilor, de exemplu din reacția între o sulfură acidă de metal alcalin și o halogenură de alchil, sau un ester al acidului sulfuric:

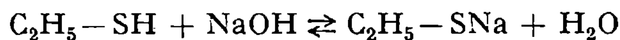


$$CH_3-J + K-S-H \rightarrow CH_3-S-H + KJ$$

$$CH_3O-SO_3K + K-S-H \rightarrow CH_3-SH + K_2SO_4$$

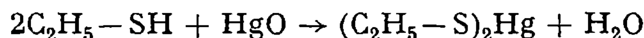
Tiolii sînt substanțe lichide, puțin solubile în apă, cu miros neplăcut și persistent, care se simte chiar la concentrații foarte mici (1 parte tiol la $4 \cdot 10^8$ părți aer). Deși masa lor moleculară este mai mare decît a alcoolilor corespunzători, tiolii au puncte de fierbere mai scăzute, deoarece nu formează asociații moleculare; de exemplu CH_3OH fierbe la 64,7°C, iar CH_3SH fierbe la 5,8°C.

Tiolii, spre deosebire de alcooli, au un caracter acid mai accentuat, datorită provenienței lor (hidrogenul sulfurat este un acid, deși slab). Din această cauză reacționează cu hidroxizi alcalini, dînd săruri, numite *tiolați* sau *mercaptide*:



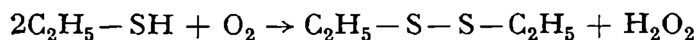
$$C_2H_5-SH + NaOH \rightleftarrows C_2H_5-SNa + H_2O$$

De asemenea reacționează cu oxizi de metale grele formînd mercaptidele respective. De exemplu, cu oxidul de mercur formează mercaptida de mercur, o combinație caracteristică de la care derivă numele de mercaptan („*Corpus mercurium captans*“):



$$2C_2H_5-SH + HgO \rightarrow (C_2H_5-S)_2Hg + H_2O$$

Oxidarea tiolilor duce la formare de disulfuri:



$$2C_2H_5-SH + O_2 \rightarrow C_2H_5-S-S-C_2H_5 + H_2O_2$$

Prin oxidarea mai energică rezultă acizi sulfinici și acizi sulfonici. De exemplu, prin oxidarea metantiolului cu acid azotic rezultă acidul metansulfonic, CH_3-SO_3H :



$$CH_3-SH + 3O \rightarrow CH_3-SO_3H$$

Tiolii se întrebuințează la odorizarea gazului metan, pentru a i se semnala prezența la eventuale scăpări din conducte sau robinete defecte.

TIOETERI

Dacă în molecula unui eter se înlocuiește atomul de oxigen cu un atom de sulf rezultă combinații cunoscute sub numele de *tioeteri* sau *sulfuri*. După cum eterii pot fi considerați derivați de la apă, tot așa tioeterii pot fi considerați derivați de la hidrogen sulfurat, prin înlocuirea celor doi atomi de hidrogen cu radicali de hidrocarbură :



După cum cei doi radicali sînt egali sau diferiți, se deosebesc *tioeteri simpli* și *tioeteri micști*.

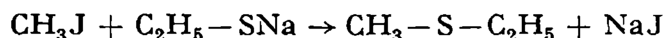
Tioeterii se denumesc ca și eterii, înlocuindu-se prefixul *oxi* prin *tio*. De exemplu, $CH_3-S-C_2H_5$ se numește metil*tioetan*, iar $C_2H_5-S-C_2H_5$, etil*tioetan*. Uzual se mai numesc și *sulfuri* : *metiletilsulfură*, *dietilsulfură*.

Tioeterii simpli se prepară încălzind halogenuri de alchil cu o sulfură alcalină :



$$2CH_3J + Na_2S \rightarrow CH_3-S-CH_3 + 2NaJ$$

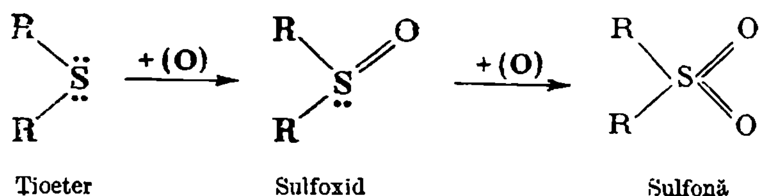
Tioterii micști se prepară încălzind halogenuri de alchil cu o mercaptidă alcalină :



$$CH_3J + C_2H_5-SNa \rightarrow CH_3-S-C_2H_5 + NaJ$$

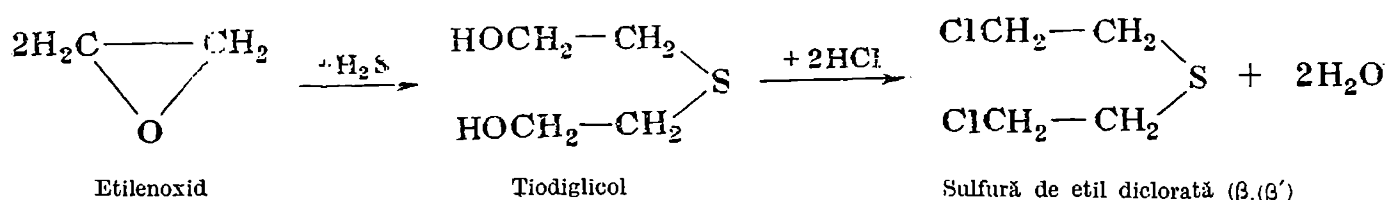
Tioeterii sînt lichide neutre, cu miros neplăcut, cu puncte de fierbere mai ridicate decît ale eterilor corespunzători. Sînt insolubili în apă.

Pot și oxidați (de apa oxigenată sau acid azotic) la sulfoxizi sau sulfone :



Sulfura de alil, $(C_3H_5)_2S$, cea mai cunoscută sulfură de alchil, se găsește în natură în unele plante. Este un lichid cu punctul de fierbere 140°C. Se prepară tratînd iodura de alil, C_3H_5J, cu sulfură de potasiu.

Sulfura de etil diclorată, $(ClCH_2-CH_2)_2S$, gazul de luptă cunoscut sub numele de *iperită* sau *gaz muștar*, se prepară din etilenoxid și hidrogen sulfurat și tratarea tiodiglicolului rezultat cu acid clorhidric (*Nenițescu* și *Scărlătescu*) :

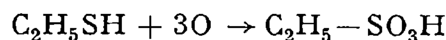


sau tratînd etilena, $CH_2=CH_2$, cu monoclorură de sulf, S_2Cl_2.

Iperita este un lichid uleios, cu miros de muștar; fierbe la 217°C și se solidifică la 13,9°C. Este insolubilă în apă, dar solubilă în dizolvanți organici. Este o substanță vezicantă, cu acțiune lentă și persistentă. (Numele de iperită vine de la localitatea Ypres Belgia, unde a fost folosită pentru prima dată, în timpul primului război mondial, drept gaz de luptă.)

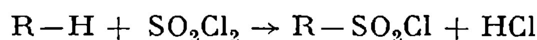
ACIZI SULFONICI

Acizii sulfonici, $R-SO_3H$, sînt substanțe în care grupa sulfonică este legată direct de un atom de carbon al unei hidrocarburi. Metoda curentă de introducere a acestei grupe în moleculă este tratarea substanței respective cu acid sulfuric concentrat sau oleum (*sulfonare*). Sînt însă hidrocarburi care nu se pot sulfona direct. Astfel, *n*-alcanii nu reacționează, practic, cu acidul sulfuric nici la cald. (Numai cu oleum cu 20% SO_3 se obțin acizi sulfonici, dar cu randamente mici). *n*-Alchenele dau cu acidul sulfuric, ca produse de adiție, esteri acizi ai acidului sulfuric. Din această cauză, acizii sulfonici din seria alifatică se obțin prin metode indirecte, de exemplu prin oxidarea tiolilor :

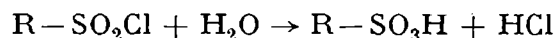


$$C_2H_5SH + 3O \rightarrow C_2H_5-SO_3H$$

sau prin intermediul sulfoclorurilor preparate cu ajutorul clorurii de sulfuril :



$$R-H + SO_2Cl_2 \rightarrow R-SO_2Cl + HCl$$

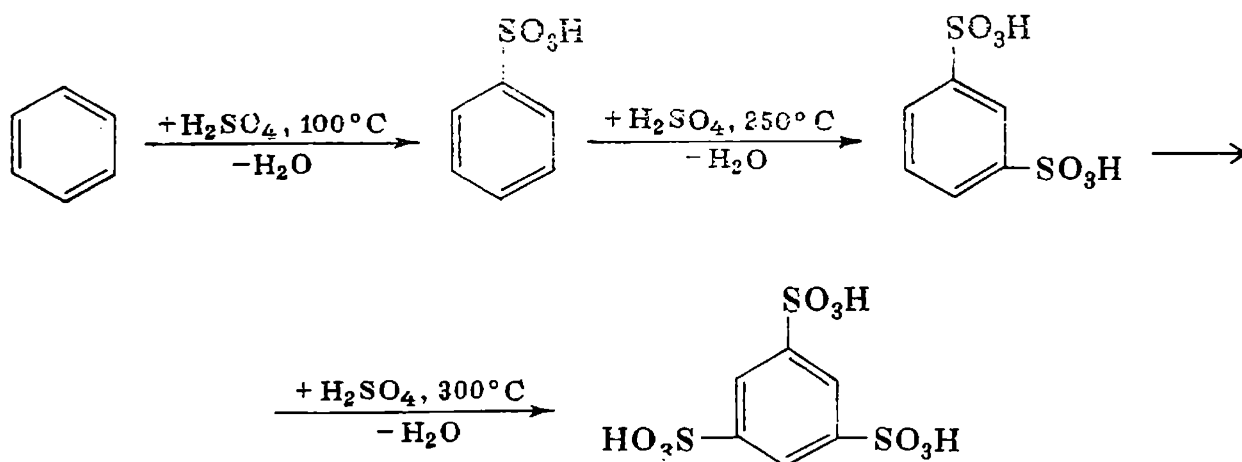


$$R-SO_2Cl + H_2O \rightarrow R-SO_3H + HCl$$

Acizii sulfonici alifatici (*mersoli*) cît și sărurile de sodiu (*mersolați*) se folosesc drept detergenți, emulgatori etc.

În seria aromatică, sulfonarea este însă, o metodă de obținere a acizilor sulfonici, cu largi aplicații industriale, acizii sulfonici aromatici

fiind materii prime importante în industria coloranților și a medicamentelor. Se reamintește că benzenul se sulfonează relativ ușor, prin tratare cu acid sulfuric concentrat sau oleum. După condițiile de reacție, se obțin acidul benzensulfonic, acidul *m*-benzendisulfonic, acidul 1,3,5-benzentrisulfonic :



După cum s-a arătat (v. „*Hidrocarburi aromatice*"), agentul de sulfonare a nucleului aromatic nu este acidul sulfuric propriu-zis, ci trioxidul de sulf rezultat din reacția :

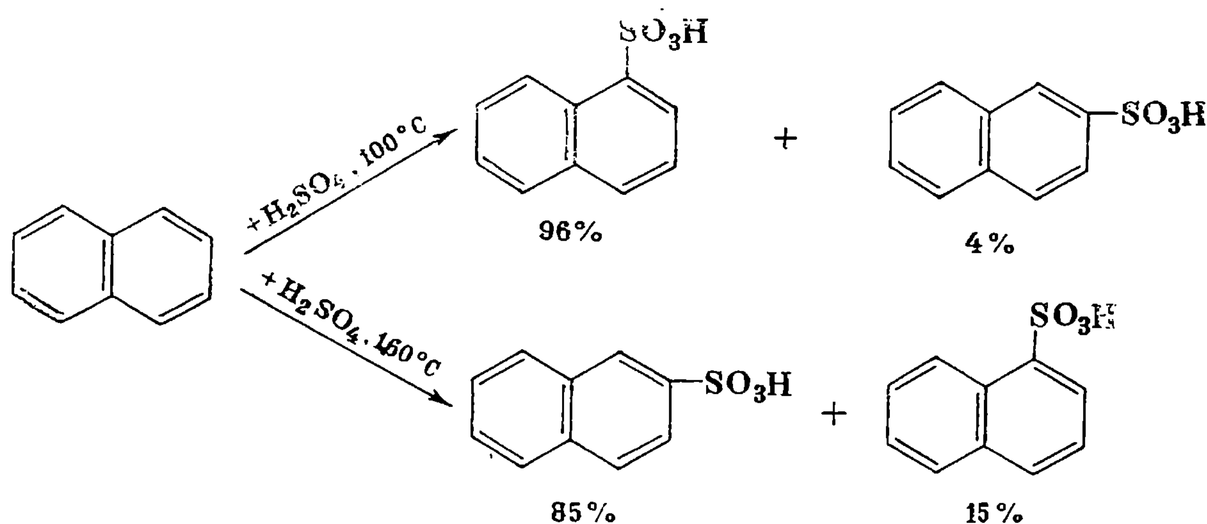


$$2H_2SO_4 \rightleftarrows SO_3 + H_3O^+ + HSO_4^-$$

care este un reactant electrofil.

Prin sulfonarea toluenului la 100°C se obține un amestec al celor trei acizi toluensulfonici (*orto*, *para* și foarte puțin *meta*) ; variind temperatura de reacție, se schimbă și proporția în care se formează izomerii.

Naftalina formează mai mulți acizi naftalinsulfonici, după temperatura de reacție și concentrația acidului sulfuric folosit. Astfel, prin sulfonare la 100°C se obține un procent mare de acid α-naftalinsulfonic, pe cînd lucrînd cu acid sulfuric de aceeași concentrație (98%), dar la 160°C, se obține un procent mare de acid β-naftalinsulfonic :

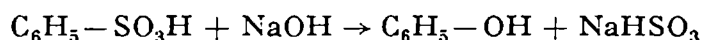


La sulfonare mai energică se obțin acizi naftalin di- și trisulfonici. În total s-au preparat 11 acizi naftalinsulfonici.

Cum din reacția de sulfonare rezultă apă, pentru îndepărtarea ei trebuie lucrat cu un exces de acid sulfuric sau cu un acid sulfuric de mare concentrație.

Acizii sulfonici aromatici sînt substanțe solide, cristalizate, care se descompun ușor, înainte de atingerea punctului lor de fierbere. Din această cauză nu se pot distila nici în vid. Sînt solubili în apă, o proprietate importantă pentru izolarea lor.

Acizii sulfonici sînt acizi tari, ca și acizii minerali. Ei formează săruri cu metalele. Acizii sulfonici reacționează cu ușurință cu diferite substanțe ; în urma acestor reacții, grupa sulfonică poate fi înlocuită complet sau numai modificată. Astfel, prin topirea acizilor sulfonici aromatici cu hidroxizi alcalini, grupa $-SO_3H$ este înlocuită cu grupă $-OH$ și rezultă fenoli :



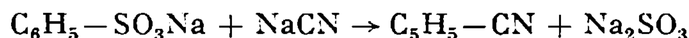
$$C_6H_5-SO_3H + NaOH \rightarrow C_6H_5-OH + NaHSO_3$$

Prin încălzirea acizilor sulfonici aromatici cu acid sulfuric diluat se elimină grupa $-SO_3H$ și rezultă hidrocarbura de bază :



$$C_6H_5-SO_3H + HOH \rightarrow C_6H_6 + H_2SO_4$$

Prin topirea sării de sodiu a unui acid arilsulfonic cu o cianură alcalină se înlocuiește grupa $-SO_3H$ cu grupa $-CN$ și rezultă un nitril :



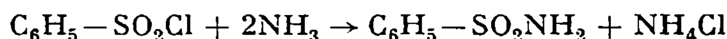
$$C_6H_5-SO_3Na + NaCN \rightarrow C_5H_5-CN + Na_2SO_3$$

Sărurile acizilor arilsulfonici tratate cu pentaclorură de fosfor trec în cloruri ale acizilor sulfonici (*sulfocloruri*) :



$$C_6H_5-SO_3Na + PCl_5 \rightarrow C_6H_5-SO_2Cl + NaCl + POCl_3$$

substanțe lichide, cu miros înecăcios, insolubile în apă, care reacționează cu amoniacul trecînd în sulfonamide (*sulfamide*) :



$$C_6H_5-SO_2Cl + 2NH_3 \rightarrow C_6H_5-SO_2NH_2 + NH_4Cl$$

Arilsulfonamidele sînt substanțe cristaline, greu hidrolizabile.

Acizii sulfonici de la rafinarea distilatelor de petrol. În timpul rafinării fracțiunilor mai grele de petrol (lampant, motorină, uleiuri) cu acid sulfuric concentrat rezultă o varietate întreagă de produse de sulfonare — ținînd seamă de complexitatea compoziției petrolului — care formează gudroane. În aceste gudroane, în afară de asfalturi, rășini, diferite produse

de condensare și polimerizare, acid sulfuric etc., s-au identificat acizi sulfonici solubili în ulei, care sînt în cea mai mare parte acizi monosulfonici ai hidrocarburilor aromatice și naftenice, cu catene laterale foarte lungi, și acizi insolubili în ulei, dar solubili în apă, care sînt acizi disulfonici ai hidrocarburilor aromatice, simple sau cu catene laterale scurte.

Acizii sulfonici obținuți de la rafinarea fracțiunilor de petrol sînt folosiți ca emulgatori, dezemulsionanți, ca agenți auxiliari în industria textilă, ca adaosuri la uleiuri pentru strunguri, ca agenți de produs spumă pentru stins incendii etc.

COMBINAȚII ORGANICE CU AZOT

În multe substanțe organice azotul se găsește în grupe de atomi care se întîlnesc și la substanțele anorganice. Astfel, *nitro-derivații*, $R-NO_2$, pot fi considerați derivați ai acidului azotic rezultați prin înlocuirea hidroxilului acidului cu radicali organici; *nitrozo-derivații*, $R-NO$, pot fi considerați derivați ai acidului azotos; *aminele*, $R-NH_2$, pot fi considerate derivați ai amoniacului prin alchilare sau arilare; *amidele*, care sînt derivați funcționali ai acizilor, pot fi considerate și derivați ai amoniacului prin acilare. De la hidroxilamină, H_2N-OH, și de la hidrazină, H_2N-NH_2, derivă de asemenea anumiți compuși organici.

Există și combinații în a căror moleculă se găsesc doi atomi de azot legați între ei, care nu au analogi în chimia anorganică ca de exemplu: *azoxi-derivații*, care conțin grupa $-N{=}N-$ sau azo-derivații, care conțin grupa $-N{=}N-$.



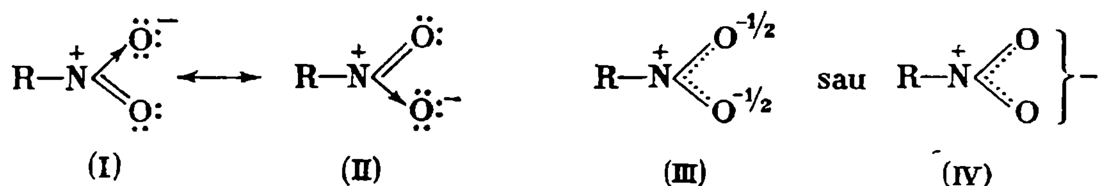
NITRO-DERIVAȚI

Structură și nomenclatură. Nitro-derivații sînt substanțe care conțin în moleculă grupa nitro, $-NO_2$, cu atomul de azot legat direct de scheletul atomilor de carbon ai moleculei.

După natura atomului de carbon de care este legată grupa nitro, se deosebesc: *nitro-derivați primari*, RCH_2-NO_2, *secundari*, R_2CH-NO_2, și *terțiari*, R_3C-NO_2.

După formularea clasică, cei doi atomi de oxigen sînt legați de atomul de azot prin duble legături, ceea ce nu poate corespunde realității, întrucît — conform regulii octetului, — numărul maxim de electroni de pe stratul exterior al atomului de azot este opt. Nici propunerea de a considera că unul din atomii de oxigen este legat de atomul de azot cu o dublă

covalentă, iar celălalt atom de oxigen printr-o legătură coordinativă (I sau II), nu este justă, deoarece în acest caz lungimea legăturilor între atomul



de azot și atomii de oxigen ar trebui să fie diferită. De asemenea, în acest caz, în molecula substanței ar trebui să existe două centre de sarcini, unul la atomul de azot și celălalt la unul din atomii de oxigen, ceea ce ar avea drept urmare un moment electric puternic; or, în realitate, momentul electric al moleculei este mic.

Măsurătorile distanțelor între atomii de azot și atomii de oxigen din grupa nitro au arătat că legăturile dintre acești atomi sînt egale (1,22Å). Ele sînt legături intermediare între legătura N=O și legătura N—O. Aceasta înseamnă că perechea de electroni π din grupă este uniform repartizată între atomul de azot și atomii de oxigen. Această repartizare a electronilor π imprimă grupei stabilitate, ceea ce are drept urmare o reactivitate relativ limitată a nitro-derivaților.

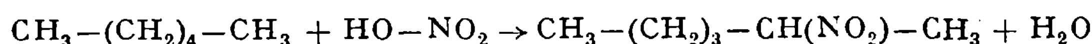
O reprezentare corespunzătoare a structurii grupei ar fi deci prin structurile limită (I) și (II), și, în concordanță cu datele fizice, prin structura (III), respectiv (IV).

Numele nitro-derivaților se formează folosind cuvîntul *nitro* drept prefix la numele hidrocarburii și arătînd — cînd este cazul — prin cifre, poziția grupei nitro în molecula combinației respective. De exemplu, $CH_3—NO_2$ se numește *nitro*metan; $C_6H_5—NO_2$ se numește *nitro*benzen; $CH_3—CH_2—CH_2—NO_2$ este 1-*nitro*propan etc.

Metode de preparare. Cele mai uzuale metode pentru obținerea nitro-derivaților sînt următoarele:

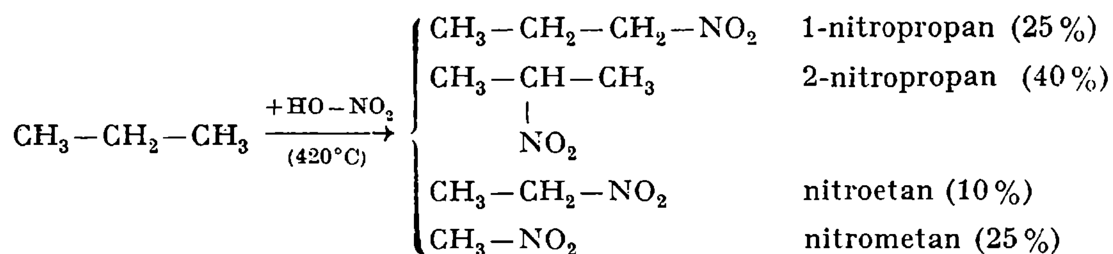
1. *Tratarea hidrocarburilor cu acid azotic*, operație numită *nitrare*, este o metodă generală de preparare a nitro-derivaților alifatici și aromatici.

În serie alifatică (pentru preparat nitroalcani) se lucrează cu acid azotic diluat (de circa 15%), la 110—120°C, în vase închise, sub presiune (*M. I. Konovalov*, 1894). La nitrare este atacat totdeauna atomul de carbon mai sărac în hidrogen, ceea ce înseamnă că atomul de carbon terțiar este mai sensibil la nitrare decît cel secundar, respectiv cel primar. De exemplu, hexanul, prin nitrare, trece în 2-nitrohexan:

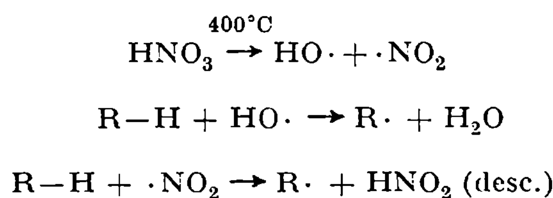


$$CH_3-(CH_2)_4-CH_3 + HO-NO_2 \rightarrow CH_3-(CH_2)_3-CH(NO_2)-CH_3 + H_2O$$

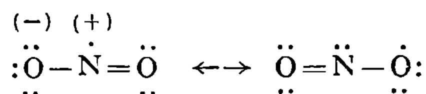
Un procedeu modern de nitrare a alcanilor inferiori (metan pînă la pentan) este nitrarea cu acid azotic în fază gazoasă, la temperatura de 400—450°C. Se obține un amestec de diferiți nitro-derivați. De exemplu :



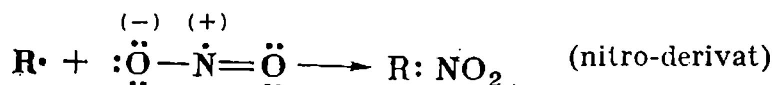
Reacția de nitrare a alcanilor cu acid azotic se produce după un mecanism radicalic :



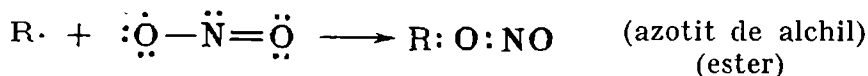
Ținînd seamă că radicalul $\cdot NO_2$ ar putea avea structurile :



reacțiile lui cu radicalul alchil sînt :



dar și :



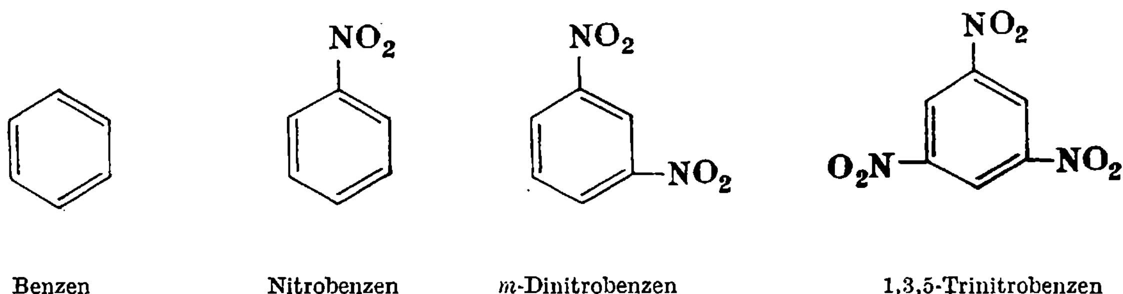
care însă se descompune imediat.

Nitrarea alcanilor nu se poate face cu acid azotic concentrat, acesta avînd acțiune oxidantă.

În cazul hidrocarburilor aromatice, nitrarea se efectuează de obicei cu un amestec de acid azotic și acid sulfuric (amestec nitrant). De exemplu, benzenul nitrat cu un asemenea amestec se transformă în nitrobenzen (*E. Mitscherlich*, 1834).

Pentru continuarea nitrării nucleului benzenic, condițiile de nitrare trebuie să fie energice, adică să se lucreze cu un amestec nitrant de concentrație mai mare și la o temperatură mai ridicată (grupa $-NO_2$ fiind un

substituent de ordinul II, îngreuiază substituţia ulterioară). În nucleul benzenic se pot introduce astfel pînă la trei grupe nitro; acestea se orientează între ele în poziţia *meta*:



Benzen Nitrobenzen *m*-Dinitrobenzen 1,3,5-Trinitrobenzen

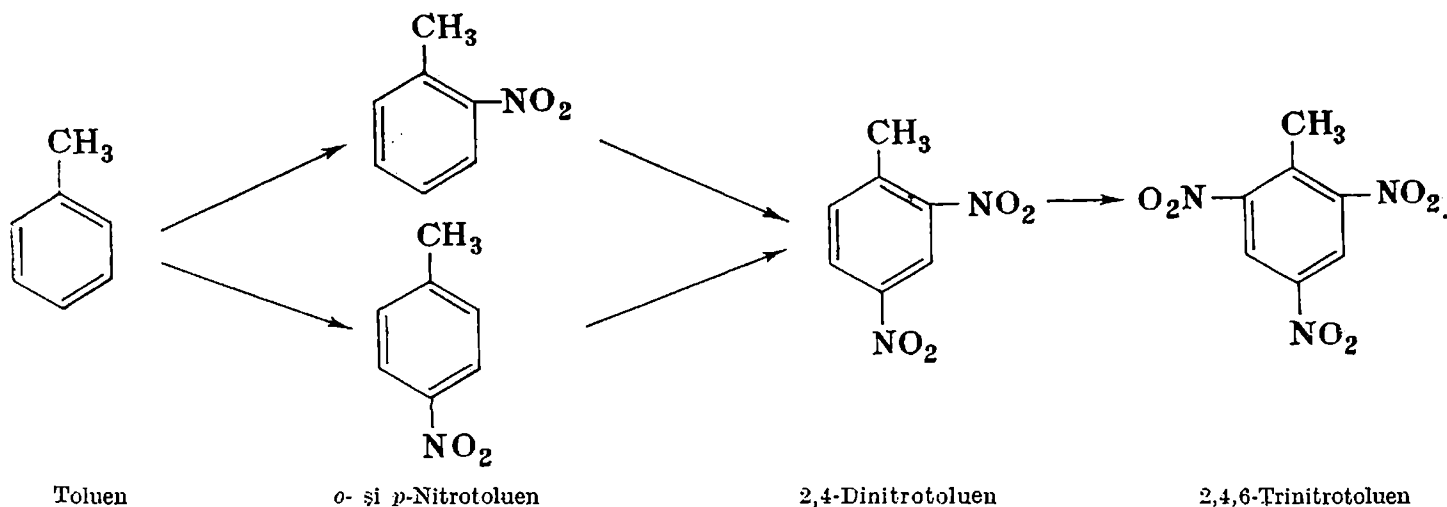
După cum s-a arătat (v. „*Hidrocarburi aromatice*"), agentul de nitrare a nucleului aromatic nu este acidul azotic propriu-zis, ci ionul de nitroniu, NO_2^+, format în reacţia dintre acidul azotic şi acidul sulfuric:



$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

care se substituie electrofil în ciclul aromatic.

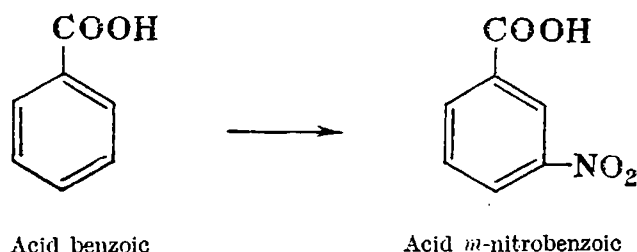
Derivaţii benzenului se nitrează în mod asemănător; poziţia pe care o ocupă grupa $-NO_2$ în nucleu este influenţată de poziţia grupelor existente în nucleu. Astfel, dacă de nucleu sînt legate în prealabil grupe alchil, $-OH$, $-Cl$, $-NH_2$, substituţia prin grupele $-NO_2$ se face în poziţiile *orto* sau *para*, pe cînd dacă de nucleu sînt legate grupele $-SO_3H$, sau $-COOH$, substituţia se produce în poziţia *meta*. De exemplu, prin nitrarea toluenului se obţine un amestec de *o*- şi *p*-nitrotoluen; la o nitrare mai energică se mai introduc în nucleu una sau două grupe $-NO_2$, care se orientează între ele în poziţia *meta*:



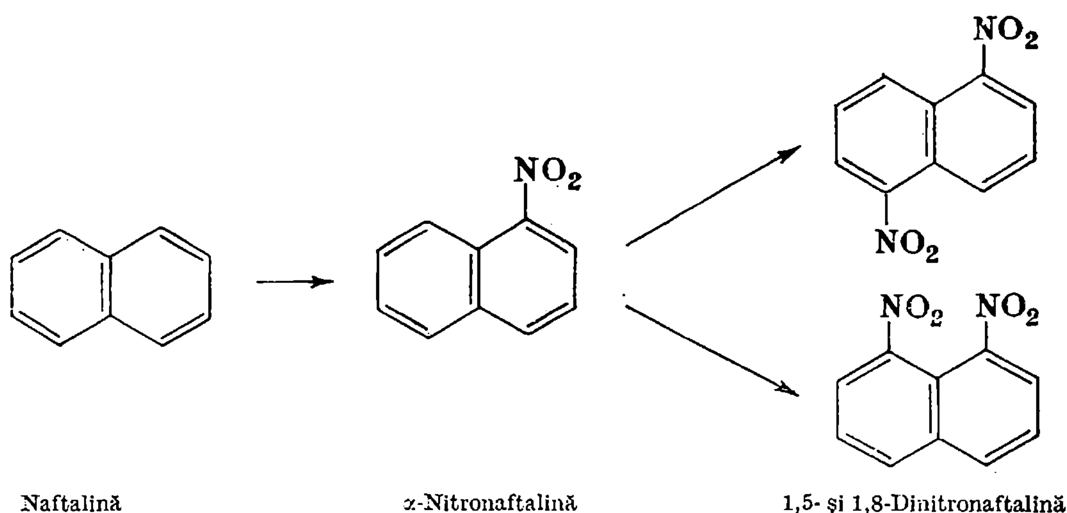
Toluen *o*- şi *p*-Nitrotoluen 2,4-Dinitrotoluen 2,4,6-Trinitrotoluen

În mod asemănător se nitrează fenolul şi clorbenzenul.

În cazul acidului benzoic, se obține, cu randament mare, în prima etapă, acidul *m*-nitrobenzoic :



În cazul naftalinei, prin nitrare directă se obține numai α-nitronaftalină, care poate fi nitrată mai departe la un amestec de 1,5 și 1,8-dinitronaftalină :



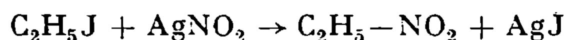
La prepararea β-nitronaftalinei se aplică alte metode.

Randamentul în nitro-derivații obținuți depinde de condițiile în care are loc nitrarea : compoziția amestecului nitrant, concentrația acizilor componenți, temperatura. De exemplu, pentru nitrarea benzenului la nitrobenzen se folosește un amestec nitrant cu compoziția : 60% H_2SO_4, 32% HNO_3, 8% H_2O, iar pentru obținerea dinitrobenzenului, compoziția amestecului nitrant este 75% H_2SO_4, 20% HNO_3, 5% H_2O. Amestecul nitrant folosit pentru nitrarea toluenului este 55% H_2SO_4, 28% HNO_3, 17% H_2O, iar a nitrotoluenului, 67% H_2SO_4, 23% HNO_3 și 10% H_2O.

Temperaturi prea ridicate pot conduce la reacții secundare, iar temperaturi prea joase micșorează viteza de reacție. De exemplu, pentru nitrarea benzenului, temperatura optimă este 50°C, pe cînd nitrarea nitrobenzenului se face în condiții optime la 100°C, iar a toluenului, între 30 și 60°C.

Drept agenți de nitrare, în afară de amestecul nitrant sau, în anumite cazuri, acidul azotic singur, se pot folosi oxizi de azot (N_2O_5, NO_2, N_2O_4), nitrat de acetil, $CH_3-COONO_2$, nitrat de benzoil $C_6H_5-COONO_2$ etc.

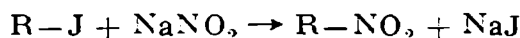
2. *Tratarea halogenurilor de alchil cu azotit de argint* este o metodă de preparare a nitro-derivaților primari din seria alifatică (*V. Meyer*, 1876):



$$C_2H_5J + AgNO_2 \rightarrow C_2H_5-NO_2 + AgJ$$

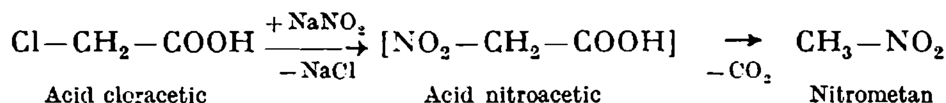
Metoda prezintă dezavantaje: se folosește azotit de argint, care este scump; de asemenea, alături de nitro-derivați se obțin și esteri ai acidului azotos, R—O—N=O, care trebuie să fie separați (separarea se face pe baza diferenței între punctele de fierbere; nitro-derivații au puncte de fierbere mai ridicate).

O variantă a metodei constă în încălzirea unei bromuri sau ioduri de alchil cu azotit de sodiu, în dimetilformamidă ca dizolvant, în prezență de uree (*Kornblum*, 1955):



$$R-J + NaNO_2 \rightarrow R-NO_2 + NaJ$$

3. *Nitrometanul* se poate prepara în laborator prin încălzirea acidului cloracetic cu soluție apoasă de azotit de sodiu; intermediar rezultă acid nitroacetic, care se decarboxilează (*Kolbe*):

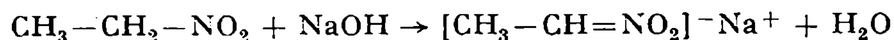


$$\underset{\text{Acid cloracetic}}{Cl-CH_2-COOH} \xrightarrow[-NaCl]{+NaNO_2} \underset{\text{Acid nitroacetic}}{[NO_2-CH_2-COOH]} \xrightarrow[-CO_2]{} \underset{\text{Nitrometan}}{CH_3-NO_2}$$

Proprietăți fizice. Nitro-derivații alifatici inferiori sînt lichide incolore, cu miros neplăcut și cu puncte de fierbere ridicate. Nitrometanul fierbe la 101,2°C, nitroetanul la 114°C. Nitro-derivații aromatici sînt în general substanțe lichide sau solide cristaline, de culoare galbenă. Densitatea acestor compuși scade cu creșterea masei moleculare. Ei sînt insolubili în apă, dar miscibili cu alcool și eter. Au miros caracteristic de migdale amare și sînt toxici.

Proprietăți chimice. Nitro-derivații prezintă unele reacții specifice.

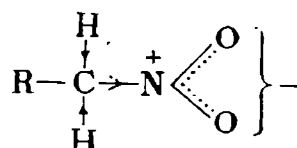
Tautomeria nitro-derivaților. În general, nitro-derivații au caracter neutru; totuși, prin tratarea soluțiilor de nitro-derivați primari sau secundari cu o soluție de hidroxid alcalin se formează săruri solubile în apă. Aceste săruri nu sînt însă ale nitro-derivaților, ci ale unor izomeri ai lor, ale *aci-nitro-derivaților*, care au caracter acid:



$$CH_3-CH_2-NO_2 + NaOH \rightarrow [CH_3-CH=NO_2]^-Na^+ + H_2O$$

În această reacție, atomul de carbon de care este legată grupa $-NO_2$ cedează un ion de hidrogen (proton), care poate fi înlocuit cu un ion de sodiu.

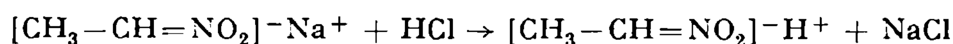
Desprinderea cu ușurință, sub formă de proton, a atomului de hidrogen din poziția α față de grupa nitro este cauzată de efectul polarizant ($-I$), exercitat de grupa nitro, datorită sarcinii pozitive a atomului de azot. Acesta cauzează atît polarizarea legăturii C—N, cît și a legăturilor H—C la atomul de carbon din poziția α:



Prin faptul că pot ceda un proton unei baze, nitro-derivații sînt acizi. Numai nitro-derivații primari și secundari pot da asemenea reacții și nu nitro-derivații terțiari sau nitro-derivații aromatici (care nu au un atom de hidrogen legat de atomul de carbon de care este legată grupa NO_2).

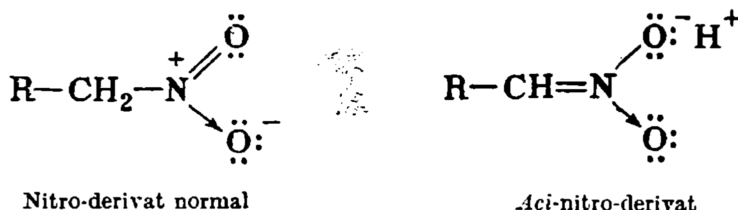
A. Hantzch (1896) denumește substanțele neutre care cu alcaliile dau săruri ale unor acizi tari, izomeri, ***pseudoacizi***.

Dacă sărurile rezultate din reacția dintre nitro-derivat și hidroxidul de sodiu se tratează cu un acid tare, nu se pune în libertate nitro-derivatul inițial, ci un izomer cu caracter acid, numit de aceea *aci*-nitro-derivat (sau *acid nitronic*):



$$[CH_3-CH=NO_2]^-Na^+ + HCl \rightarrow [CH_3-CH=NO_2]^-H^+ + NaCl$$

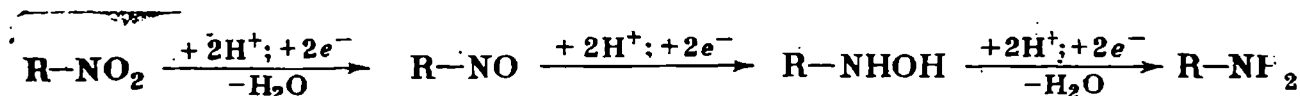
Acești doi izomeri se deosebesc între ei prin poziția unui atom de hidrogen și a unei duble legături; sînt deci tautometri:



Nitro-derivat normal — *Aci*-nitro-derivat

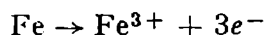
Aci-nitro-derivații trec cu timpul în nitro-derivați normali. Această trecere se face într-un timp variabil, după natura combinației. De exemplu, *aci*-nitro-alcanii inferiori trec spontan în nitro-derivați, din care cauză nici nu au fost izolați; *aci*-fenilnitrometanul, $C_6H_5-CH_2-NO_2$, este însă cunoscut.

Reducerea nitro-derivaţilor. Prin reducere cu hidrogen activ sau catalitic se poate ajunge pînă la amine primare. Intermediar se formează nitrozo-derivaţi şi derivaţi substituiţi ai hidroxilaminei :



$$R{-}NO_2 \xrightarrow[-H_2O]{+2H^+;\,+2e^-} R{-}NO \xrightarrow{+2H^+;\,+2e^-} R{-}NHOH \xrightarrow[-H_2O]{+2H^+;\,+2e^-} R{-}NH_2$$

Electronii necesari provin de la trecerea metalului, de exemplu fier, în stare de ioni :



$$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e^-$$

iar protonii, de la acid :

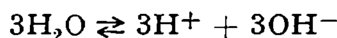


$$3HCl \rightleftharpoons 3H^+ + 3Cl^-$$

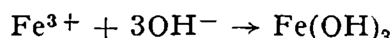


$$Fe^{3+} + 3Cl^- \rightleftharpoons FeCl_3$$

sau chiar de la apă :



$$3H_2O \rightleftharpoons 3H^+ + 3OH^-$$



$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$$

Reacţia are importanţă pentru combinaţiile din seria aromatică.

Nitro-derivaţii aromatici sînt folosiţi în industria coloranţilor, la fabricarea unor medicamente şi a unor explozivi.

NITRO-DERIVAŢI MAI IMPORTANŢI

Nitrometanul, $CH_3{-}NO_2$, este o substanţă lichidă care fierbe la 101°C. Are densitatea 1,14. Prezintă bune calităţi de dizolvant pentru unele răşini sintetice. Datorită proprietăţii explozive se foloseşte în ultimul timp în această direcţie.

Triclornitrometanul, numit şi *cloropicrină*, $CCl_3{-}NO_2$, se prepară prin nitrarea cloroformului sau prin clorurarea nitrometanului.

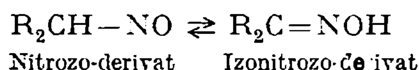
Cloropicrina este un lichid care fierbe la 112°C; are densitatea 1,65. Avînd acţiune iritantă asupra căilor respiratorii, ea a fost folosită drept gaz de luptă în primul război mondial. Astăzi se foloseşte ca insecticid în agricultură.

Nitrobenzenul, $C_6H_5{-}NO_2$, este un lichid de culoare gălbuie, care fierbe la 210°C ; are miros puternic de migdale amare. Este toxic, mai ales în stare de vapori. Se fabrică în cantităţi mari (prin nitrarea benzenului), deoarece este o importantă materie primă în industria coloranţilor. Sub numele de *esenţă de Mirban* este folosit ca esenţă mirositoare.

2,4,6-Trinitrotoluenul, $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$, numit şi *trotil*, se prepară prin nitrarea completă a toluenului. Este o substanţă galbenă, cristalină, care se topeşte la 80,7°C, foarte explozivă. (Dar nu explodează pînă cînd nu este amorsată.) Trotilul se întrebuinţează ca exploziv de artilerie, în amestec cu azotatul de amoniu, şi ca exploziv de mină (cunoscut sub numele de *amonal*).

NITROZO-DERIVAȚI

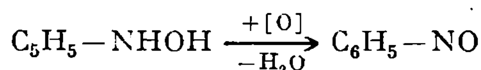
Structură. Nitrozo-derivații sînt substanțe care conțin în moleculă grupa *nitrozo*, —NO. Dintre nitrozo-derivați, mai stabili sînt cei terțiari, R_3C-NO; nitrozo-derivații secundari, R_2CH-NO, sînt foarte nestabili, deoarece au tendința să treacă în alți izomeri, izonitrozo-derivați (*oxime*):



iar nitrozo-derivații primari nici nu se cunosc, din cauza nestabilității lor. (se transformă spontan în izonitrozo-derivați.)

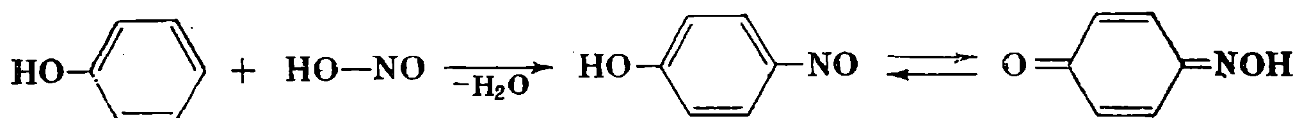
Metode de preparare. Nitrozo-derivații se obțin pe mai multe căi:

1. *Oxidarea derivaților hidroxilaminei* este cea mai curentă metodă pentru prepararea nitrozo-derivaților. Astfel, prin oxidarea fenilhidroxilaminei, C_6H_5-NHOH, cu bicromat de potasiu și acid sulfuric se formează nitrozobenzen, C_6H_5-NO:



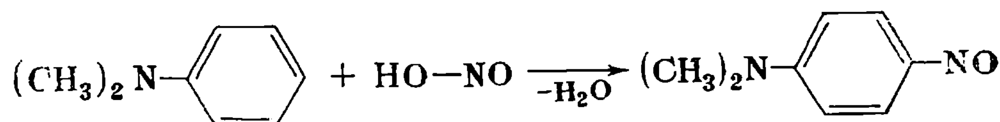
(Se mai pot obține nitrozo-derivați și prin reducerea unor nitroderivați, în anumite condiții.)

2. *Nitrozarea directă* nu se poate aplica hidrocarburilor aromatice, ci numai unor derivați ai lor. Astfel, prin nitrozarea fenolului cu acid azotos, se poate prepara *p*-nitrozofenol:

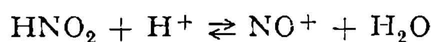


(Acesta se izomerizează, însă, imediat în chinonoximă.)

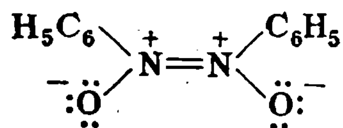
În mod similar, prin nitrozarea dimetilanilinei, $C_6H_5-N(CH_3)_2$, rezultă *p*-nitrozodimetilanilină:



Reacțiile de nitrozare sînt produse de ionul *nitrozoniu* (*nitrozil*), NO^+ rezultat prin acțiunea acizilor tari asupra acidului azotos:



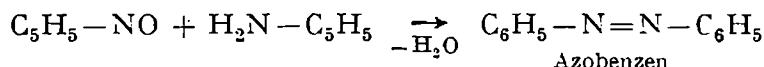
Proprietăți fizice. Nitrozo-derivații sînt substanțe care în stare solidă sînt incolore; prin topire trec în lichide colorate: cei alifatici, în albastru, cei aromatici, în verde. Schimbarea culorii prin trecerea în stare lichidă se explică prin faptul că în stare solidă nitrozo-derivații sînt dimerizați, $(R-NO)_2$. În dimer, legătura între monomeri se face printr-o legătură dublă $N=N$:



În soluție sau în topitură, nitrozo-derivații se găsesc ca monomeri; culoarea acestor monomeri se datorește existenței în moleculă a grupei $-NO$, care este o grupă cromoforă.

Proprietăți chimice. Nitrozo-derivații sînt substanțe nestabile; ele se descompun sub acțiunea căldurii, luminii, acizilor și bazelor tari etc. Grupa $-NO$ este mai reactivă decît grupa $-NO_2$. Prin reducere, nitrozo-derivații trec în derivați ai hidroxilaminei și, mai departe, în amine primare, iar prin oxidare trec în nitro-derivați. Deci, nitrozo-derivații pot fi considerați ca o etapă intermediară de reducere a nitro-derivaților la amine, respectiv de oxidare a aminelor la nitro-derivați. (v. „*Nitro-derivații*").

Nitrozo-derivații pot fi componente de condensare. De exemplu, nitrozobenzenul se condensează cu anilina și formează azobenzen:



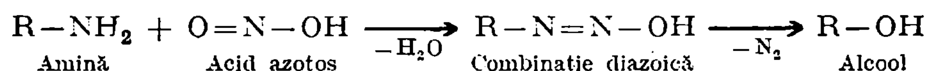
sau cu compuși ce conțin o grupă $>CH_2$ reactivă.

AMINE

Structură și nomenclatură. Aminele sînt considerate derivați ai amoniacului rezultați prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu radicali de hidrocarbură. După cum sînt înlocuiți 1, 2, 3 atomi de hidrogen din molecula amoniacului, se obțin *amine primare*, RNH_2, *secundare*, R_2NH, și *terțiare*, R_3N (radicalii pot fi identici sau diferiți).

De asemenea, există amine care conțin în moleculă una sau mai multe grupe $-NH_2$; ele sînt deci *mono-* sau *poliamine*.

În aminele primare, grupa $-NH_2$ este legată direct de un atom de carbon din moleculă. Aceasta se poate demonstra tratînd amina cu acid azotos; grupa $-NH_2$ este înlocuită cu grupa $-OH$. Intermediar se formează o combinație organică ce conține doi atomi de azot legați între ei printr-o dublă legătură (combinație diazoică). Această combinație este, însă, nestabilă; pierde cu ușurință o moleculă de azot și astfel hidroxilul rămîne legat direct de atomul de carbon de care era legat înainte atomul de azot din grupa $-NH_2$:

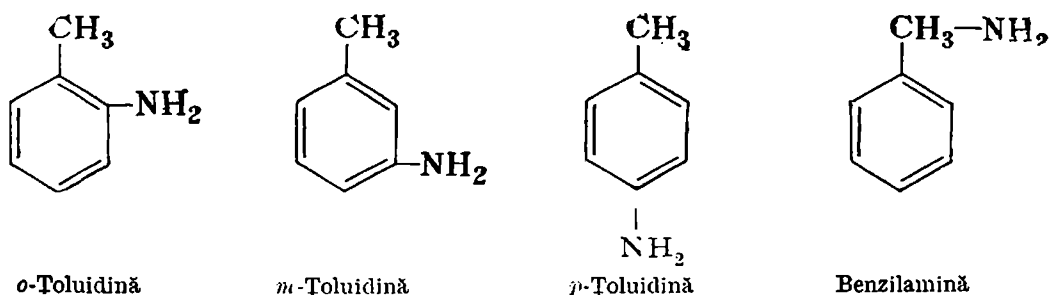


Numele aminelor se formează folosind cuvîntul *amină* drept sufix la numele radicalului de hidrocarbură. De exemplu, CH_3-NH_2 se numește *metilamină*; $(CH_3)_2NH$ se numește *dimetilamină*; $(CH_3)_3N$ se numește *trimetilamină*; $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ se numește *etilendiamină*.

Pentru amine cu structuri mai complicate, numele lor se formează folosind cuvîntul *amino* drept prefix la numele hidrocarburii. De exemplu, $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$ se numește 1,6-*diaminohexan*.

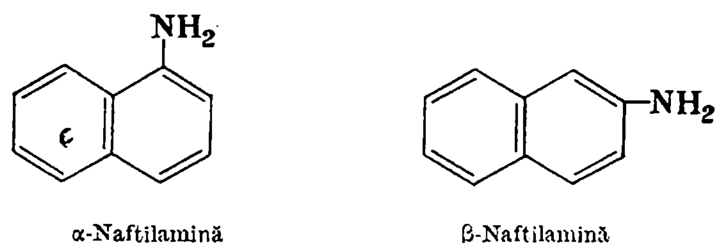
Dintre monoaminele alifatice, mai importante sînt *metilaminele* (metilamina, CH_3-NH_2, dimetilamina, $(CH_3)_2NH$, trimetilamina, $(CH_3)_3N$) iar dintre cele aromatice, cea mai importantă este *fenilamina* sau aminobenzenul, $C_6H_5-NH_2$, cunoscută curent sub numele de *anilină*.

De la toluen se cunosc patru amine: la trei din ele, grupa funcțională este legată de nucleul aromatic (acestea sînt *toluidinele*), iar la a patra, grupa funcțională este legată de catena laterală (*benzilamina*):



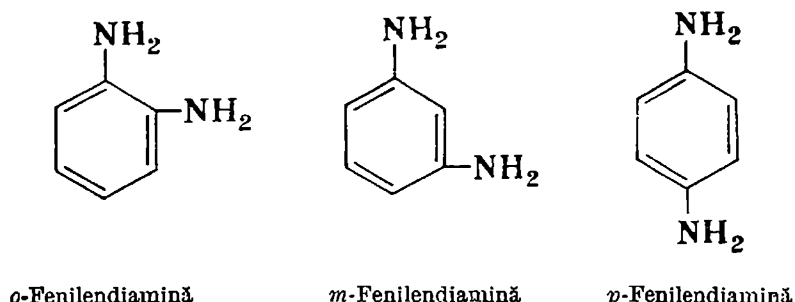
(De fapt benzilamina este o amină alifatică.)

De la naftalină derivă două monoamine: *α-naftilamina* și *β-naftilamina*:



Dintre diaminele alifatice, cea mai simplă este *etilendiamina*, $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$. Tetrametilendiamina, $H_2N-(CH_2)_4-NH_2$, şi pentametilendiamina, $H_2N-(CH_2)_5-NH_2$, sînt cunoscute sub numele de *putresceină* şi *cadaverină*.

Dintre diaminele aromatice, cele mai simple sînt cele derivate de la benzen, cunoscute ca *fenilendiamine* :

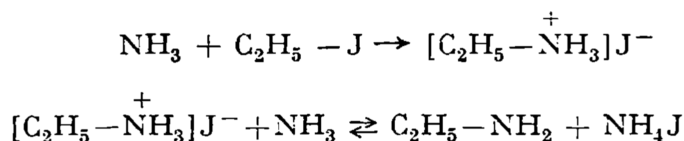


o-Fenilendiamină *m*-Fenilendiamină *p*-Fenilendiamină

Metode de preparare. În multe dintre metodele de preparare a aminelor, grupa $-NH_2$ se introduce cu ajutorul amoniacului; în alte metode, grupa $-NH_2$ rezultă prin reducerea compuşilor ce conţin azot în moleculă.

1. *Acţiunea amoniacului asupra halogenurilor de alchil* (*A. W. Hofmann*, 1850) constă în tratarea iodurilor de alchil, la rece, sau a bromurilor şi clorurilor de alchil, la cald, cu amoniac, în soluţie alcoolică. Reacţia este asemănătoare cu reacţia dintre amoniac şi hidracizii halogenaţi, cînd rezultă săruri de amoniu.

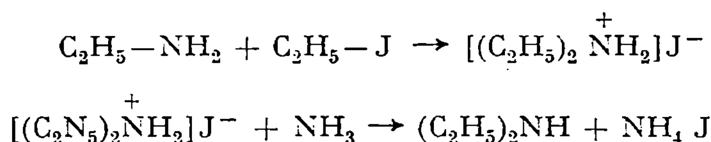
În prima etapă a reacţiei de alchilare a amoniacului se formează sarea unei amine. De exemplu, din amoniac şi iodetan se obţine iodura de etilamoniu care reacţionează imediat cu un exces de amoniac, formînd etilamina :



$$NH_3 + C_2H_5-J \rightarrow [C_2H_5-\overset{+}{N}H_3]J^-$$

$$[C_2H_5-\overset{+}{N}H_3]J^- + NH_3 \rightleftarrows C_2H_5-NH_2 + NH_4J$$

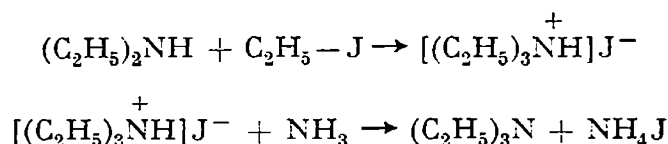
Etilamina reacţionează cu iodetanul, formînd iodura de dietilamoniu iar aceasta cu un exces de amoniac formează dietilamina :



$$C_2H_5-NH_2 + C_2H_5-J \rightarrow [(C_2H_5)_2\overset{+}{N}H_2]J^-$$

$$[(C_2N_5)_2\overset{+}{N}H_2]J^- + NH_3 \rightarrow (C_2H_5)_2NH + NH_4J$$

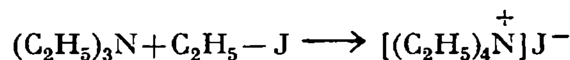
În mod similar se formează şi trietilamina :



$$(C_2H_5)_2NH + C_2H_5-J \rightarrow [(C_2H_5)_3\overset{+}{N}H]J^-$$

$$[(C_2H_5)_3\overset{+}{N}H]J^- + NH_3 \rightarrow (C_2H_5)_3N + NH_4J$$

care poate, la rîndul ei, reacționa cu iodetanul formînd iodură de tetraetil-amoniu (*o sare cuaternară de amoniu*) :

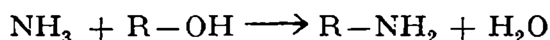


$$(C_2H_5)_3N + C_2H_5-J \longrightarrow [(C_2H_5)_4\overset{+}{N}]J^-$$

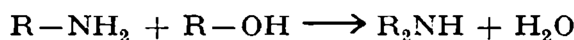
Prin urmare, prin alchilarea amoniacului după această metodă nu se obține o singură amină, ci un amestec de trei amine și o sare cuaternară de amoniu. Dacă amoniacul este în mare exces, predomină amina primară, iar dacă halogenura de alchil este în exces, predomină sarea cuaternară de amoniu.

Metoda alchilării directe are numeroase variante.

2. *Acțiunea amoniacului asupra alcoolilor* (*P. Sabatier* și *A. Mailhe*) duce de asemenea la formarea unui amestec din cele trei amine :



$$NH_3 + R-OH \longrightarrow R-NH_2 + H_2O$$



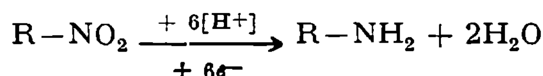
$$R-NH_2 + R-OH \longrightarrow R_2NH + H_2O$$



$$R_2NH + R-OH \longrightarrow R_3N + H_2O$$

Reacția se efectuează trecînd amestecul de vapori de alcool și amoniac peste un catalizator (oxid de aluminiu sau de toriu) încălzit la 250 — — 350°C.

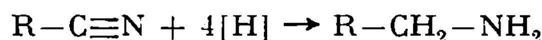
3. *Reducerea nitro-derivaților*, fie cu hidrogen activ, în mediu acid (de exemplu obținut din fier, zinc, staniu și acid clorhidric), fie catalitic, duce la obținerea directă a aminelor primare :



$$R-NO_2 \xrightarrow[+\,6e^-]{+\,6[H^+]} R-NH_2 + 2H_2O$$

Reacția se aplică mai mult în seria aromatică (pentru obținerea anilinei, $C_6H_5-NH_2$, naftilaminei, $C_{10}H_7-NH_2$, etc.).

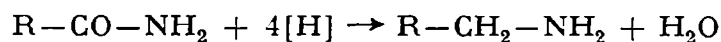
4. *Reducerea nitrililor* cu hidrogen activ (obținut din reacția dintre sodiu metalic și alcool) duce de asemenea la amine primare :



$$R-C\equiv N + 4[H] \rightarrow R-CH_2-NH_2$$

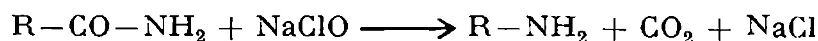
Dacă reducerea se face catalitic (în fază gazoasă sau în fază lichidă) nu se mai obține o amină primară, ci un amestec de amine primare și secundare.

5. *Reducerea amidelor* este o metodă asemănătoare reducerii nitrililor :



$$R-CO-NH_2 + 4[H] \rightarrow R-CH_2-NH_2 + H_2O$$

6. *Degradarea Hofmann a amidelor primare*, care constă în tratarea amidelor primare cu brom (sauclor), în prezență de hidroxizi alcalini (adică de hipobromiți sau hipocloriți), duce la formarea aminelor primare, cu un atom de carbon mai puțin decît amida de la care s-a pornit.



$$R-CO-NH_2 + NaClO \longrightarrow R-NH_2 + CO_2 + NaCl$$

Reacția are importanță industrială.

Proprietăți fizice. Aminele sînt substanțe cu miros neplăcut; cele inferioare au miros de amoniac, cele superioare au miros de pește. În seria alifatică, termenii inferiori sînt gazoși, următorii sînt lichizi, iar cei superiori sînt solizi. În seria aromatică, termenii inferiori sînt lichizi, iar restul sînt solizi. Temperatura de fierbere a aminelor crește cu masa moleculară; aminele primare fierb la temperaturi mai joase decît cele secundare și acestea la temperaturi mai mici decît cele terțiare. De exemplu, etilamina fierbe la 16,6°C, dietilamina la 55°C și trietilamina la 89°C.

Solubilitatea în apă a aminelor alifatice scade cu creșterea masei moleculare. În seria aromatică, solubilitatea aminelor este mult mai redusă.

Proprietăți chimice. Cea mai importantă proprietate chimică a aminelor este *bazicitatea* lor. După cum amoniacul formează cu apa hidroxidul de amoniu, tot așa și aminele reacționează cu apa formînd baze cuaternare de amoniu:



$$R_3N + H_2O \rightleftarrows [R_3NH]^+ + OH^-$$

După cum s-a arătat (v. „*Teoria acizilor și bazelor*"), caracterul bazic al aminelor variază cu natura și numărul radicalilor organici din moleculă; radicalii alchil măresc bazicitatea aminelor, pe cînd radicalii aril o micșorează. Bazele cuaternare de amoniu din seria alifatică au un grad de bazicitate mai mare decît hidroxidul de amoniu; ele sînt disociate complet, ca și hidroxizii alcalini. Aminele alifatice sînt baze mai tari decît amoniacul; bazicitatea scade cu mărirea radicalului alchil. Aminele aromatice sînt baze mai slabe decît amoniacul.

În seria alifatică, aminele secundare au o bazicitate mai mare decît cele primare sau cele terțiare. În seria aromatică, bazicitatea scade de la cele primare la cele terțiare. De exemplu, anilina, $C_6H_5-NH_2$, în soluție apoasă, poate forma săruri cu acizii minerali tari; difenil-amina, $(C_6H_5)_2NH$, nu reacționează cu acizi minerali tari decît în absența apei, iar trifenil-amina, $(C_6H_5)_3N$, nu reacționează de loc.

În tabela 20 se indică, pentru exemplificare, constantele de bazicitate ale cîtorva amine, în comparație cu constanta de bazicitate a amoniacului.

Bazicitatea aminelor este datorită existenței perechii de electroni neparticipanți la atomul de azot. În cazul aminelor aromatice, acești electroni fiind conjugați cu electronii π ai nucleului aromatic (*conjugare*

p-π) nu pot lega atît de uşor un proton. De aceea, aminele aromatice au bazicitate mai mică. În cazul aminelor alifatice, radicalii alchil avînd efect respingător de electroni, rezultă o mărire a densităţii de electroni la atomul de azot din grupa funcţională şi protonul se poate lega mai uşor. De aceea, aminele alifatice au bazicitate mare.

Tabela 20

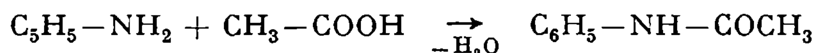
Constantele de bazicitate ale unor amine

Amina	Formula	K_{25}
Amoniac	NH_3	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$
Metilamină	CH_3-NH_2	$43{,}8 \cdot 10^{-5}$
Dimetilamină	$(CH_3)_2NH_2$	$52{,}1 \cdot 10^{-5}$
Trimetilamină	$(CH_3)_3NH$	$5{,}5 \cdot 10^{-5}$
Etilamină	$C_2H_5-NH_2$	$34{,}1 \cdot 10^{-5}$
Anilină	$C_6H_5-NH_2$	$3{,}8 \cdot 10^{-10}$
Dimetilanilină	$C_6H_5-N(CH_3)_2$	$11{,}5 \cdot 10^{-10}$
Difenilamină	$(C_6H_5)_2NH$	$7{,}6 \cdot 10^{-14}$

Acizii minerali obişnuiţi dau cu aminele *săruri*, care sînt solubile în apă. De exemplu, anilina formează cu acidul clorhidric clorura de fenilamoniu, $[C_6H_5-\overset{+}{N}H_3]Cl^-$. Aceste săruri pot fi considerate provenite din sărurile de amoniu, prin înlocuirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen cu radicali de hidrocarburi.

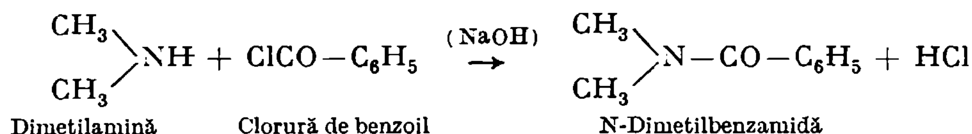
Se obişnuieşte însă să nu se scrie sărurile aminelor ca săruri de amoniu substituite, ci se scrie formula aminei despărţită cu un punct de formula acidului. De exemplu, clorura de fenilamoniu, $[C_6H_5-\overset{+}{N}H_3]Cl^-$, în mod obişnuit se serie $C_6H_5-NH_2 \cdot HCl$; ea se numeşte *clorhidrat de anilină*.

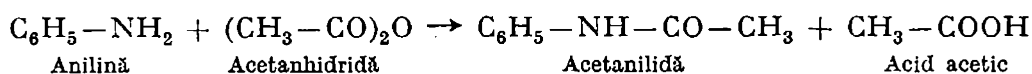
Acizii carboxilici formează cu aminele primare sau secundare, la încălzire, *derivaţi acilaţi ai aminelor*. De exemplu, acidul acetic formează cu anilina acetilanilina (acetanilida, N-fenilacetamida):



$$C_5H_5-NH_2 + CH_3-COOH \xrightarrow[-H_2O]{} C_6H_5-NH-COCH_3$$

Mai uşor decît acizii carboxilici reacţionează clorurile şi anhidridele acizilor.





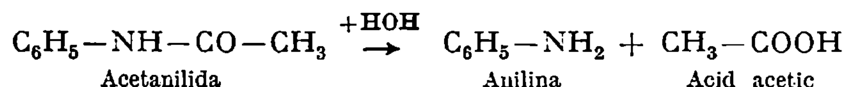
$$C_6H_5-NH_2 + (CH_3-CO)_2O \rightarrow C_6H_5-NH-CO-CH_3 + CH_3-COOH$$

Anilină   Acetanhidridă   Acetanilidă   Acid acetic

Avînd în vedere că prin acilare se înlocuieşte atomul de hidrogen legat de atomul de azot, înseamnă că aminele terţiare nu pot fi acilate.

Prin introducerea radicalilor acil în molecula aminelor este influenţat caracterul bazic al acestora: aminele acilate sînt substanţe neutre (ele sînt amide).

Prin încălzire cu acizi sau baze anorganice în soluţie apoasă, aminele acilate hidrolizează şi rezultă amina şi acidul de la care au provenit :



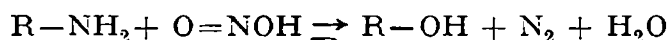
$$C_6H_5-NH-CO-CH_3 \xrightarrow{+HOH} C_6H_5-NH_2 + CH_3-COOH$$

Acetanilida Anilina Acid acetic

Acilarea poate folosi la protejarea grupei amino în reacţii în care această grupă ar putea fi atacată.

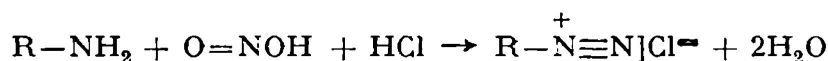
Acidul azotos reacţionează diferit după natura aminelor.

Cu aminele primare alifatice, acidul azotos formează un alcool şi se elimină azot :



$$R-NH_2 + O=NOH \rightarrow R-OH + N_2 + H_2O$$

Cu aminele primare aromatice, în soluţie acidă, se formează o sare de diazoniu :



$$R-NH_2 + O=NOH + HCl \rightarrow R-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^- + 2H_2O$$

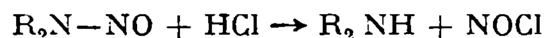
care prin încălzire în soluţie apoasă, se descompune în azot şi fenol, ca la reacţia aminelor alifatice.

Cu aminele secundare alifatice şi aromatice, acidul azotos formează *nitrozamine* :



$$R_2NH + HNO_2 \rightarrow R_2N-NO + H_2O$$

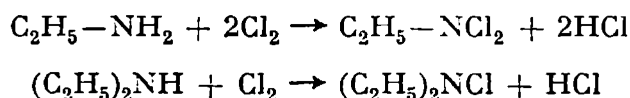
Nitrozaminele sînt lichide uleioase, cu caracter neutru, cu miros caracteristic, insolubile în apă. Prin tratare cu acizi minerali se regenerează amina iniţială :



$$R_2N-NO + HCl \rightarrow R_2NH + NOCl$$

Aminele terţiare din seria alifatică nu reacţionează cu acidul azotos în acest mod (se formează, însă, săruri acide ale acidului azotos). Aminele terţiare din seria aromatică reacţionează cu acidul azotos şi formează nitrozo-derivaţi substituiţi în nucleu.

Halogenii, în prezenţă de alcalii, reacţionează cu aminele primare şi secundare alifatice ; halogenul substituie atomul de hidrogen din grupa funcţională, formînd *halogeno-amine*. Astfel, clorul formează *cloramine* :



$$C_2H_5-NH_2 + 2Cl_2 \rightarrow C_2H_5-NCl_2 + 2HCl$$

$$(C_2H_5)_2NH + Cl_2 \rightarrow (C_2H_5)_2NCl + HCl$$

iar bromul formează *bromamine*.

Halogen-aminele sînt substanţe reactive; cu apa reacţionează cu uşurinţă formînd amina iniţială şi acid hipocloros (sau hipobromos):



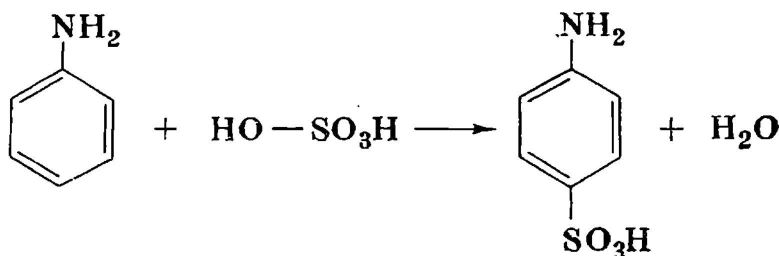
$$C_2H_5-NCl_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_5-NH_2 + 2HClO$$

Cloraminele se descompun uşor; ele au proprietăţi oxidante.

Aminele aromatice nu reacţionează cu halogenii în acest mod; halogenul se substituie de obicei în nucleu.

Oxidanţii reacţionează cu aminele. Sub acţiunea permanganatului de potasiu, aminele primare alifatice trec în aldehide, iar cele aromatice în derivaţi ai chinonei. Aminele secundare alifatice şi aromatice dau derivaţi ai hidrazinei.

Substituţia în nucleul aminelor aromatice. Grupa $-NH_2$ fiind substituent de ordinul I, înlesneşte substituţia în nucleul aminelor aromatice. De aceea, reacţiile decurg mai repede decît în cazul hidrocarburilor respective. Prin încălzirea anilinei sau a sulfatului de anilină cu acid sulfuric concentrat (la 180°C) se obţine acidul *p*-anilinsulfonic (*acid sulfanilic*):



Tot aşa, prin sulfonarea α-naftilaminei cu acid sulfuric fumans rezultă acidul 1-naftilamin-4-sulfonic (*acidul naftionic*).

Aminele sînt substanţe cu importanţă industrială.

AMINE MAI IMPORTANTE

Metilamina, CH_3-NH_2, se găseşte în unele plante. Se prepară prin încălzirea formaldehidei cu clorură de amoniu; rezultă metilamina, respectiv clorhidratul ei:



$$3CH_2O + 2NH_4Cl \longrightarrow 2CH_3-NH_2 \cdot HCl + CO_2 + H_2O$$

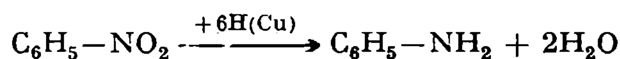
(Metilamina obţinută este amestecată totdeauna cu cantităţi mici de dimetilamină şi trimetilamină, formate concomitent.)

Metilamina este un gaz cu miros de amoniac. Este foarte solubilă în apă (1 : 1 150 volume). În soluţie apoasă poate forma cu hidroxidul de cupru(II) o sare complexă solubilă, de culoare albastră.

Metilamina este întrebuinţată în industria medicamentelor şi a cauciucului.

Fenilamina sau *aminobenzenul*, $C_6H_5-NH_2$, cu numele curent de *anilină* se găsește în gudroanele cărbunilor de pămînt. Ea a fost obținută întîia dată prin distilarea uscată a indigoului (*Unverdorben*), iar prima ei sinteză a fost realizată prin reducerea nitrobenzenului cu sulfură de amoniu (*N.N. Zinin*, 1842). Reducerea nitrobenzenului cu hidrogen activ (rezultat din reacția între fier și apă, în prezența a numai 1/10 din cantitatea calculată de acid clorhidric) este și astăzi metoda industrială de preparare a anilinei. (După terminarea reducerii se efectuează o neutralizare cu hidroxid de calciu și antrenarea anilinei cu vapori de apă. Randamentul este, practic, cantitativ.)

Recent, se efectuează hidrogenarea catalitică a nitrobenzenului în fază gazoasă pe catalizator de cupru :



$$C_6H_5-NO_2 \xrightarrow{+6H(Cu)} C_6H_5-NH_2 + 2H_2O$$

Anilina este un lichid incolor, cu punct de fierbere 184°C și punct de topire — 8°C. Este puțin solubilă în apă (100 g apă dizolvă 3 g anilină), dar solubilă în alcool și eter. Este toxică.

Anilina este sensibilă la *oxidare*. La aer își schimbă culoarea din cauza oxidării : devine galbenă și apoi brună. Culorile obținute sînt datorite formării unor produse de oxidare a anilinei. Natura acestor produse variază după caracterul oxidantului respectiv.

Sub acțiunea hipocloritului de calciu, anilina se colorează în violet, reacție folosită pentru identificarea ei.

Prin oxidare cu bicromat de potasiu, în mediu de acid sulfuric, anilina se colorează în verde, trecînd apoi în albastru-negru. Produsul de oxidare a anilinei cu bicromat de potasiu este un colorant din clasa chinonelor, cunoscut ca „*negru de anilină*" (v. „*Materii colorante chinonice*").

Cu acizi minerali, anilina formează săruri de anilină, cum sînt clorhidratul de anilină sau sulfatul de anilină, care colorează lemnul în galben.

Prin condensarea anilinei cu aldehide aromatice se obțin baze Schiff (*azometine*). Prin substituția atomilor de hidrogen din poziția *orto și para* din anilină cu atomi de halogen sau grupe nitro rezultă derivați 2,4,6-trisubstituiți.

Cele mai mari cantități de anilină se folosesc la prepararea coloranților și a materiilor intermediare din această industrie. Anilina se folosește de asemenea la fabricarea unor medicamente, acceleratori de vulcanizare, materiale plastice etc.

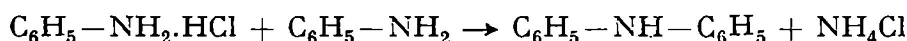
Derivații acilați ai anilinei se numesc *anilide*. Acetilanilina, $C_6H_5NH-COCH_3$, numită *acetanilidă*, se prepară prin încălzirea anilinei cu acid acetic. Este o substanță cu proprietăți antipiretice, cunoscută sub numele de *antifebrină*; deoarece este toxică, în medicină se folosesc derivații ei netoxici.

Fiind amide, anilidele, prin fierbere cu acizi sau cu baze, sînt scindate în componente.

o- și *p*- **Toluidinele,** $CH_3-C_6H_4-NH_2$, adică aminele toluenului, se găsesc în cantități mici în gudroanele de cărbuni. Se prepară prin reducerea nitrotoluenilor respectivi. *o-Toluidina* este un lichid cu punct de fierbere 199,7°C, pe cînd *p-toluidina* este o substanță solidă cu punct de topire 45°C. Ele au mare însemnătate ca materii prime pentru coloranți. *m-Toluidina*, un lichid ce fierbe la 203,3°C, are importanță tehnică redusă.

Naftilaminele, $C_{10}H_7-NH_2$, respectiv izomerul α, se prepară prin reducerea α-nitronaftanilinei cu hidrogen activ (obținut din acid clorhidric și fier), iar izomerul β, din β-naftol. Ambele substanțe formează cu acizi minerali, săruri cristalizate. Folosesc în sinteza coloranților azoici.

Difenilamina, $(C_6H_5)_2NH$, este o amină secundară aromatică. Ea se prepară prin încălzirea unor cantități echimoleculare de anilină și clorhidratul ei, la circa 220°C ;



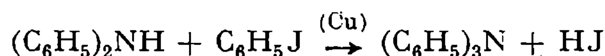
$$C_6H_5-NH_2.HCl + C_6H_5-NH_2 \rightarrow C_6H_5-NH-C_6H_5 + NH_4Cl$$

Difenilamina este o substanță cristalină, care se topește la 54°C și fierbe la 310°C. Este o bază mai slabă decît anilina ; sărurile ei hidrolizează cu apa.

Prin oxidare cu acid azotic, vapori nitroși, apă oxigenată etc., difenilamina capătă o colorație albastră intensă. (Reacția folosește la identificarea acidului azotic.)

Încălzită cu acizi organici și clorură de zinc, difenilamina formează substanțe din clasa acridinelor ; aceste substanțe stau la baza unei serii de materii colorante.

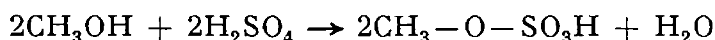
Trifenilamina, $(C_6H_5)_3N$, este o amină terțiară aromatică. Se obține prin încălzirea difenilaminei cu iodbenzen, în prezență de pulbere de cupru :



$$(C_6H_5)_2NH + C_6H_5J \xrightarrow{(Cu)} (C_6H_5)_3N + HJ$$

Trifenilamina nu are proprietăți bazice ; ea nu formează săruri cu acizi.

Dimetilanilina, $C_6H_5-N(CH_3)_2$, este o amină terțiară mixtă (aromatică și alifatică). Ea se prepară prin încălzirea anilinei cu metanol și acid sulfuric în autoclave. Din reacția dintre metanol și acid sulfuric rezultă sulfat acid de metil, care metilează apoi anilina :



$$2CH_3OH + 2H_2SO_4 \rightarrow 2CH_3-O-SO_3H + H_2O$$

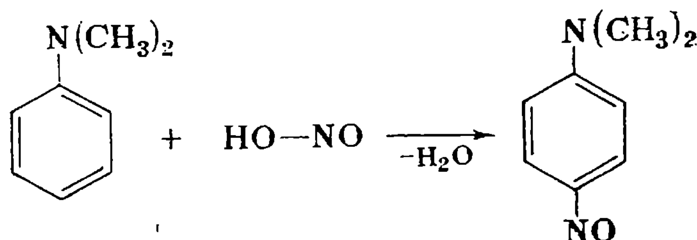


$$C_6H_5-NH_2 + 2CH_3-O-SO_3H \rightarrow C_6H_5N(CH_3)_2 + 2H_2SO_4$$

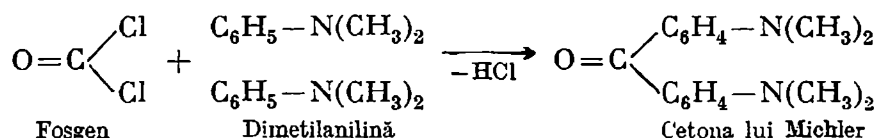
Acidul sulfuric reintră în reacție.

Dimetilanilina este un lichid uleios, cu miros caracteristic. Este o bază mai tare decît anilina, deoarece prezența radicalilor alifatici mărește bazicitatea.

Ca şi anilina şi fenolii, dimetilanilina formează uşor produse de substituţie. Îndeosebi atomul de hidrogen din poziţia *para* faţă de grupa funcţională poate fi uşor substituit. De exemplu, cu acid azotos, dimetilanilina formează *p*-nitrozodimetilanilina :



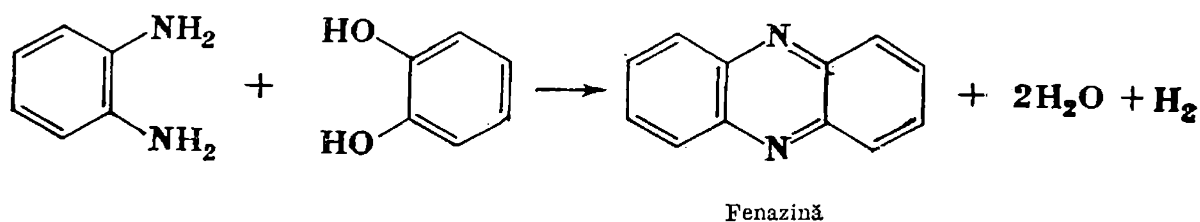
Prin tratarea dimetilanilinei cu fosgen se formează *cetona lui Michler* care conţine două nuclee aromatice în moleculă ; este un derivat al benzofenonei, $C_6H_5—CO—C_6H_5$, substituit în poziţia *para* :



Cetona lui Michler, ca şi alte combinaţii obţinute similar, are mare importanţă în industria coloranţilor.

Fenilendiaminele (*orto-meta-*, *para-*), $C_6H_4(NH_2)_2$, se obţin prin reducerea dinitrobenzenilor sau nitroanilinelor. Sînt substanţe cristaline, incolore, solubile în apă, care se înnegresc repede la aer. Au caracter bazic ; cu acizi formează săruri. Cu substanţe oxidante dau culori caracteristice.

o-Fenilendiamina reacţionează cu pirocatechina, la circa 200°C, formînd *fenazină* :

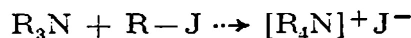


Fenazină

substanţă importantă pentru prepararea unor materii colorante.

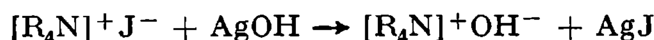
SĂRURI ŞI BAZE CUATERNARE DE AMONIU

Analog sărurilor de amoniu întîlnite în chimia anorganică, se cunosc în chimia organică derivaţi ai acestor săruri care, în loc de atomi de hidrogen, conţin radicali alchil. După cum se ştie, ele se obţin din amine, prin tratare cu halogenuri de alchil :



$$R_3N + R—J \longrightarrow [R_4N]^+J^-$$

Sărurile cuaternare de amoniu sînt electroliţi tari. Prin tratarea soluţiilor lor cu oxid de argint, în soluţie apoasă, se obţin bazele cuaternare de amoniu respective :



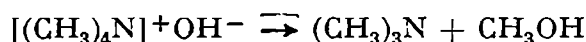
$$[R_4N]^+J^- + AgOH \rightarrow [R_4N]^+OH^- + AgJ$$

care sînt baze tari. Ele pot fi separate uneori din soluţie.

Bazele cuaternare de amoniu sînt substanţe cristaline, incolore, foarte higroscopice. Se aseamănă cu hidroxizii alcalini.

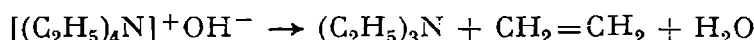
Prin încălzire, bazele cuaternare de amoniu se descompun caracteristic, şi anume :

a) cînd baza cuaternară de amoniu este hidroxidul de tetrametil-amoniu, prin încălzire trece în trimetilamină (amină terţiară) şi metanol :



$$[(CH_3)_4N]^+OH^- \xrightarrow{t^\circ} (CH_3)_3N + CH_3OH$$

b) cînd baza cuaternară de amoniu conţine un radical mai mare decît metil (sau radicali diferiţi), se obţine o amină terţiară şi o alchenă. De exemplu, prin încălzirea hidroxidului de tetraetilamoniu se formează trietilamină, etilenă şi apă :



$$[(C_2H_5)_4N]^+OH^- \rightarrow (C_2H_5)_3N + CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

Aceasta este o metodă generală de obţinere a alchenelor. Ea este cunoscută sub numele de *degradarea lui Hofmann a bazelor cuaternare de amoniu.*

AMIDE

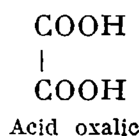
Structură şi nomenclatură. Amidele sînt considerate atît derivaţi funcţionali ai acizilor cît şi produşi de acilare a amoniacului ; ele pot fi *primare*, *secundare* (sau *imide*) şi *terţiare*, avînd formulele generale :

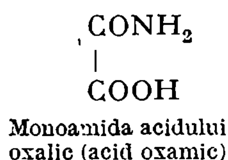
NH_3	$R-CONH_2$	$(R-CO)_2NH$	$(R-CO)_3N$
Amoniac	Amidă primară	Amidă secundară	Amidă terţiară

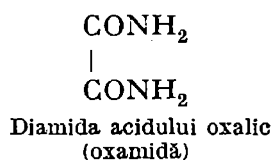
Prin înlocuirea atomilor de hidrogen din amida primară cu radicali de hidrocarbură rezultă *amide substituite la azot*, numite şi *amide acilate*, $R-CONHR_1$ şi $R-CON(R_1)_2$.

Numele amidelor se formează înlocuind terminaţia *il* de la numele acilului cu sufixul *amidă*. De exemplu, $H-CONH_2$ se numeşte *formamidă*, CH_3-CONH_2 se numeşte *acetamidă*, $C_6H_5-CONH_2$ se numeşte *benzamidă* etc.

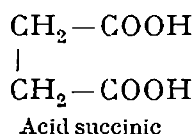
Acizii dicarboxilici pot forma monoamide și diamide, după cum unul sau ambii hidroxili ai grupelor funcționale sînt înlocuiți cu grupe $-NH_2$:

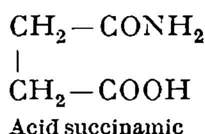

Acid oxalic

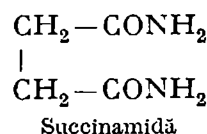

Monoamida acidului oxalic (acid oxamic)


Diamida acidului oxalic (oxamidă)

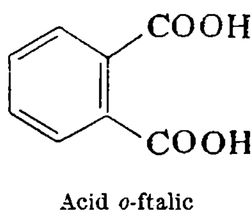
În cazul acizilor dicarboxilici cu grupele carboxil în pozițiile 1,4 și 1,5, la rece se formează mono- și diamide. De exemplu :

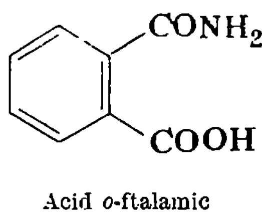

Acid succinic

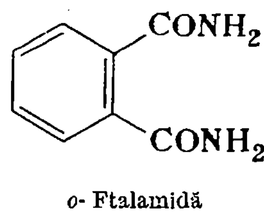

Acid succinamic


Succinamidă

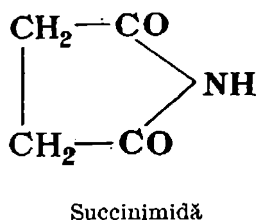
sau:

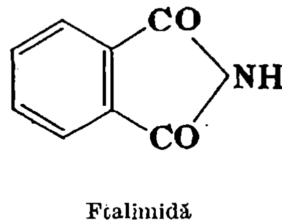

Acid *o*-ftalic


Acid *o*-ftalamic


o- Ftalamidă

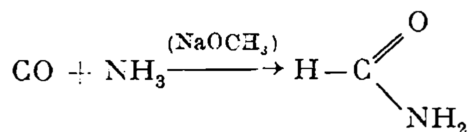
La cald însă, se formează amide secundare (imide) ciclice :


Succinimidă


Ftalimidă

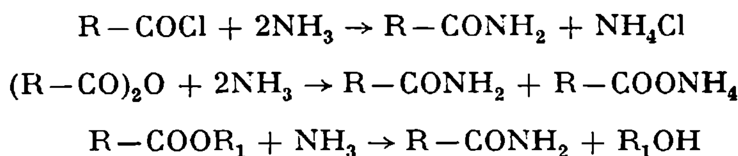
Dintre amide, cele mai importante sînt cele primare.

Metode de preparare. Formamida rezultă din amoniac și oxid de carbon, sub presiune (în prezența de metoxid de sodiu în metanol) :



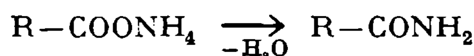
Amidele acizilor superiori se pot obține prin diferite metode :

1. *Acțiunea amoniacului asupra clorurilor, anhidridelor sau esterilor acizilor carboxilici* :

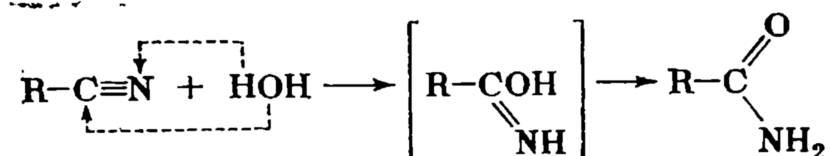


În primele două cazuri, reacția se desfășoară la rece, pe cînd la folosirea esterilor acizilor carboxilici, reacția are loc la temperatură ridicată.

2. *Deshidratarea sărurilor de amoniu ale acizilor carboxilici* este o altă metodă curentă de obținere a amidelor :



3. *Hidroliza parțială a nitrililor* duce de asemenea la formare de amide :

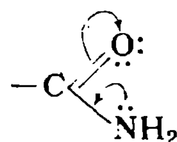


(Hidroliza totală duce la acizi carboxilici.)

Proprietăți fizice. Formamida este un lichid, pe cînd toate celelalte amide sînt substanțe solide, cristalizate. Punctele lor de fierbere sînt mult mai înalte decît ale acizilor de la care derivă. Solubilitatea în apă descrește cu lungimea radicalului acil.

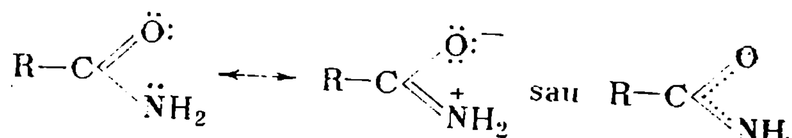
Proprietăți chimice. Cum în molecula unei amide există o grupă bazică, $-NH_2$, și o grupă acil, $R-CO-$, ele au o bazicitate cu mult mai redusă decît amoniacul.

Slăbirea caracterului bazic se datorește faptului că electronii neparticipanți ai atomului de azot de la grupa $-NH_2$ a amidei intră într-o conjugare cu electronii π ai grupei $>CO$ (conjugare $p-\pi$) :



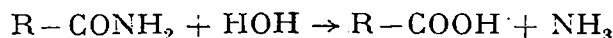
ceea ce micșorează densitatea de electroni la atomul de azot, care nu mai acceptă cu ușurință protoni. De asemenea grupa $>CO$ nu mai are același caracter ca grupa carbonil din aldehide și cetone.

Prin deplasarea de electroni, grupa $-NH_2$ capătă o sarcină parțial pozitivă, iar atomul de oxigen de la grupa $>C=O$, o sarcină par ... negativă:



Legătura C—N în amide are un caracter accentuat de dublă legătură (40%).

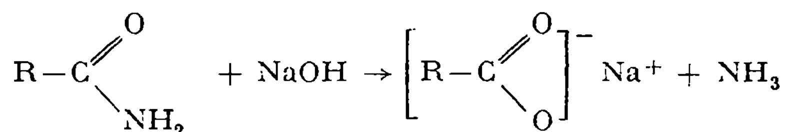
Cu apa, la fierbere, în mediu acid sau bazic, din amide primare se regenerează acidul inițial și amoniac :



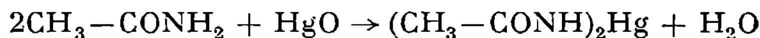
$$R-CONH_2 + HOH \rightarrow R-COOH + NH_3$$

Cu *acizii minerali tari*, amidele formează în mediu anhidru săruri cristalizate, care însă hidrolizează imediat în apă, cu regenerarea amidei. De exemplu, cu acid clorhidric formează *clorhidrați*, $R-CONH_2 \cdot HCl$ sau $[R-CONH_3]^+Cl^-$. Aceasta dovedește caracterul slab bazic pe care îl au amidele.

Cu *hidroxizi alcalini*, amidele reacționează formînd săruri de tipul $R-COO^-Na^+$:



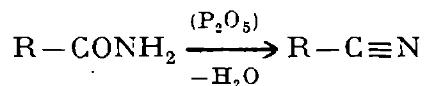
Cu *metale active*, cum este sodiul, amidele pot reacționa, tot în mediu anhidru, formînd săruri de tipul R—CONHNa, care de asemenea se descompun imediat în contact cu apa, cu regenerarea amidei. Mai stabilă este combinația $(CH_3-CONH)_2Hg$, rezultată prin acțiunea oxidului de mercur asupra acetamidei :



$$2CH_3-CONH_2 + HgO \rightarrow (CH_3-CONH)_2Hg + H_2O$$

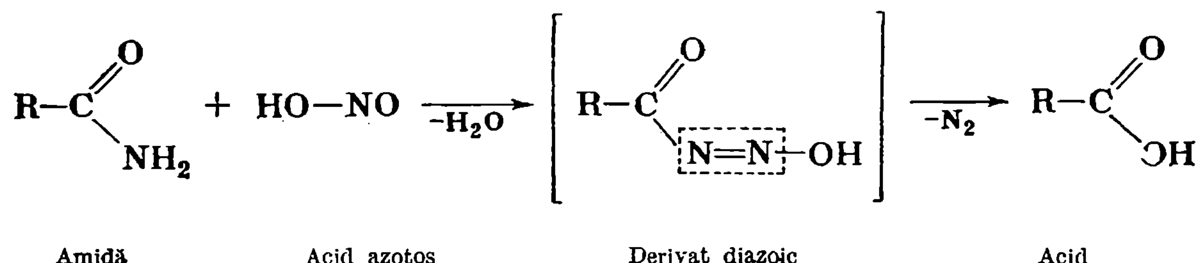
Această comportare este o dovadă a caracterului slab acid pe care îl au amidele.

Deshidratarea amidelor primare cu pentoxid de fosfor duce la formare de nitrili :

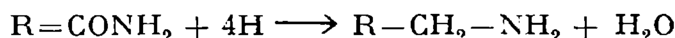


$$R-CONH_2 \xrightarrow[-H_2O]{(P_2O_5)} R-C\equiv N$$

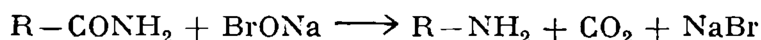
Acțiunea acidului azotos asupra amidelor primare constă în formarea acidului corespunzător, cu o concomitentă degajare de azot. Intermediar se formează un derivat diazoic, nestabil :



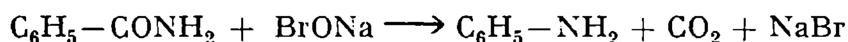
Reducerea energică a amidelor primare (de exemplu cu sodiu și alcool absolut) duce la obținerea de amine primare cu același număr de atomi de carbon în moleculă ca și amida :


$$R{=}CONH_2 + 4H \longrightarrow R-CH_2-NH_2 + H_2O$$

Oxidarea amidelor primare cu clor sau brom în mediu alcalin (hipocloriți sau hipobromiți) duce la formare de amine primare cu un atom de carbon mai puțin în moleculă :


$$R-CONH_2 + BrONa \longrightarrow R-NH_2 + CO_2 + NaBr$$

Astfel, din benzamidă se obține benzamina (anilina), $C_6H_5-NH_2$:


$$C_6H_5-CONH_2 + BrONa \longrightarrow C_6H_5-NH_2 + CO_2 + NaBr$$

Această reacție este *degradarea Hofmann* a amidelor. Amidele primare ale acizilor α,β-nesaturați, supuse degradării Hofmann, trec în aldehide.

NITRILI

Structură și nomenclatură. Nitrilii pot fi considerați derivați funcționali ai acizilor carboxilici care conțin un atom de azot legat prin trei valențe de atomul de carbon al grupei funcționale, sau derivați ai acidului cianhidric, HCN, prin înlocuirea atomului de hidrogen cu radicali de hidrocarburi, adică sînt *cianuri de alchil*, respectiv *de aril*. Ei au formula generală $R-C{\equiv}N$.

Numele lor se formează folosind cuvîntul *nitril* ca sufix la numele acidului corespunzător. De exemplu, CH_3-CN se numește *acetonitril*, C_6H_5-CN se numește *benzonitril*.

Uneori, în nomenclatură se consideră că nitrilii sînt cianuri de alchil sau de aril; astfel CH_3-CN este *cianura de metil*, C_2H_5-CN este *cianura de etil* etc.

Metoda de preparare. Nitrilii se prepară după metode destul de variate.

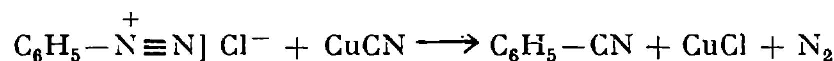
1. *Tratarea derivaților halogenați cu cianuri alcaline* (*sinteza Kolbe*) duce la nitrili care conțin un atom de carbon în plus față de derivatul halogenat:



$$R-J + NaCN \longrightarrow R-CN + NaJ$$

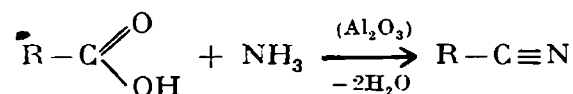
rezultînd prin adiția unui rest alchil la perechea de electroni de la atomul de carbon din ionul cian. Metoda nu se aplică derivaților halogenați ai nucleului aromatic.

2. *Tratarea derivaților diazoici cu cianură cuproasă* (*reacția Sandmeyer*) este o metodă curentă de introducere a unei grupe $-CN$ într-un nucleu aromatic. De exemplu, din clorura de diazobenzen și cianură de cupru(I) se obține benzonitrilul:



$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]\,Cl^- + CuCN \longrightarrow C_6H_5-CN + CuCl + N_2$$

3. *Deshidratarea amidelor* este o metodă de obținere a nitrililor atît din seria alifatică, cît și din seria aromatică. Ea se realizează fie prin tratarea amidei cu pentaclorură de fosfor sau distilarea ei cu pentoxid de fosfor (v. „*Amide*"), fie pe cale catalitică, trecînd direct un amestec de amoniac și acid (vapori) peste un catalizator, de exemplu oxid de aluminiu:



$$R-C\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle OH}{\lessgtr}} + NH_3 \xrightarrow[-2H_2O]{(Al_2O_3)} R-C\equiv N$$

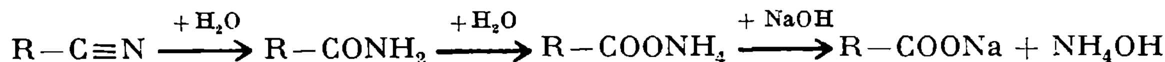
Deshidratarea amidelor dovedește că, în nitril, atomul de azot este legat direct de un atom de carbon.

Proprietăți fizice. Nitrilii sînt lichide incolore, cu puncte de fierbere mai ridicate decît acizii corespunzători. Nitrilii cu mai mult de C_{14} sînt substanțe cristaline. În apă sînt solubili numai nitrilii cu un număr mai mic de atomi de carbon în moleculă; toți sînt însă solubili în dizolvanți organici. Nitrilii alifatici au un miros neplăcut; cei aromatici au un miros asemănător migdalelor amare. Ei au o slabă toxicitate.

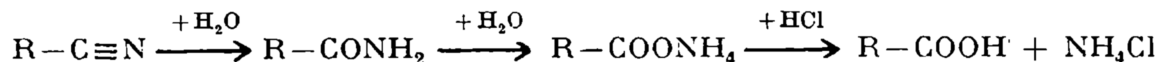
Proprietăți chimice. Din cauza existenței triplei legături, $-C\equiv N$, în moleculă, nitrilii dau multe reacții de adiție.

Hidroliza nitrililor se face în două etape. În condiții blînde, în prima etapă de hidroliză rezultă amide primare; în condiții energice, hidroliza poate merge pînă la sarea de amoniu a acidului corespunzător.

Hidroliza se poate efectua fie prin încălzirea nitrilului cu baze, în care caz se obține sarea respectivă a acidului și se degajă amoniac :

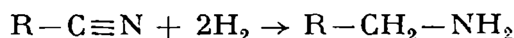


fie prin tratarea nitrilului cu acid clorhidric concentrat, în care caz se obține acidul carboxilic liber și clorură de amoniu :



Această reacție este una din metodele de preparare a acizilor carboxilici.

Prin reducerea energică a nitrililor (cu sodiu, în mediu alcoolic sau catalitic) se obțin aminele primare corespunzătoare :



Prezența grupei —CN în moleculă are acțiune puternic activantă asupra grupelor $>CH_2$ sau $\geq CH$ imediat vecine. Din această cauză, nitrilii alifatici pot lua parte drept componente metilenice la condensări cu aldehide și cetone.

NITRILI MAI IMPORTANȚI

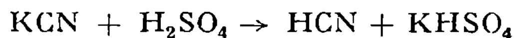
Nitrilul acidului formic, H—CN, este *acidul cianhidric*, iar nitrilul acidului oxalic, N≡C—C≡N, este *cianul* (mai exact *dicianul*).

Nitrili importanți sînt și *acetonitrilul*, CH_3—CN, *acrilonitrilul*, CH_2=CH—CN, *benzonitrilul*, C_6H_5—CN, *fenilacetonitrilul*, C_6H_5—CH_2—CN (numit curent și *cianura de benzil*), care, datorită grupei $>CH_2$ active, se poate folosi la numeroase sinteze organice ; *α-ftalonitrilul*, $C_6H_4(CN)_2$, care cu metale poate forma pigmenți colorați etc.

Acidul cianhidric HCN, este răspîndit în natură, fie în stare liberă în frunzele unor arbori, fie în combinație cu hidrați de carbon (glicozide) în sîmburi de fructe (migdale amare, prune, piersici, cireșe etc.).

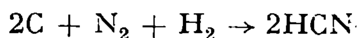
Acidul cianhidric, se poate prepara după mai multe metode, din care mai importante sînt următoarele :

1. *Acțiunea acidului sulfuric concentrat asupra unei cianuri alcaline* :



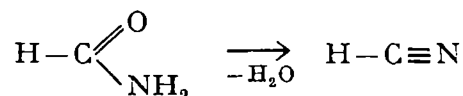
(sau asupra unei ferocianuri alcaline).

2. *Sinteza din elemente* :

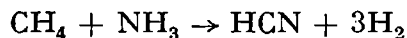


necesită temperaturi foarte înalte (peste 1800°C).

3. *Deshidratarea formamidei*, fie cu pentoxid de fosfor, fie catalitic (Al_2O_3 sau ThO_2), la temperaturi ridicate, duce la obţinerea de acid cianhidric :



4. *Prepararea acidului cianhidric din metan şi amoniac* (*procedeul L. Andrusov*, 1935) :



se realizează industrial, trecînd peste catalizatori de platină pe suport mineral, sau peste sită de aliaj platină-rodiu, un amestec de metan, amoniac şi aer. Reacţia dintre hidrogenul rezultat şi oxigenul din aer :



degajă suficientă căldură pentru menţinerea temperaturii de reacţie (între metan şi amoniac) la circa 1 000°C.

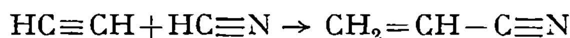
La procedeul exoterm, alături de reacţia principală au loc şi o serie de reacţii secundare, din care rezultă oxid şi bioxid de carbon, oxizi de azot şi azot. Uneori, reacţiile secundare pot merge pînă la formarea carbonului, sub formă de negru de fum, reacţie cu totul nedorită. Schema procesului de obţinere a acidului cianhidric din metan este redată în fig. 85.

În ţara noastră, acidul cianhidric se fabrică prin procedeul exoterm la Uzina Carbosin Copşa Mică şi la Uzina de fibre sintetice Săvineşti.

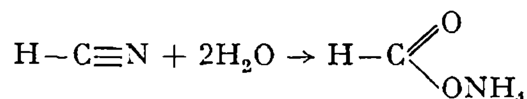
Acidul cianhidric este un lichid incolor, care fierbe la 25,7°C şi se solidifică la —14,7°C. Este miscibil cu apa şi cu dizolvanţi organici. Are miros caracteristic de migdale amare şi este extrem de toxic (paralizează centrii nervoşi din organism, deoarece formează combinaţii complexe cu fermenţii de oxidare ai acestora).

Acidul cianhidric este un acid foarte slab; nici nu înroşeşte hîrtia de turnesol.

Prin adiţia acidului cianhidric la acetilenă rezultă acrilonitrilul :



Ca nitril, acidul cianhidric în soluţie apoasă formează formiatul de amoniu :



Prin reducerea lui se obţine metilamină :



Ca orice acid, acidul cianhidric poate forma săruri metalice — *cianuri* — dintre care cele mai importante sînt cianurile alcaline. Formula generală a cianurilor metalice este $M^{I}CN$, unde M^{I} reprezintă un metal monovalent.

Tratînd cianurile alcaline cu halogenuri de alchil se obțin *nitrili*, $R-C\equiv N$. Din reacția dintre cianura de argint și halogenuri de alchil se formează izomeri ai nitrililor, cu structura $R-N\equiv C$, *izonitrili*.

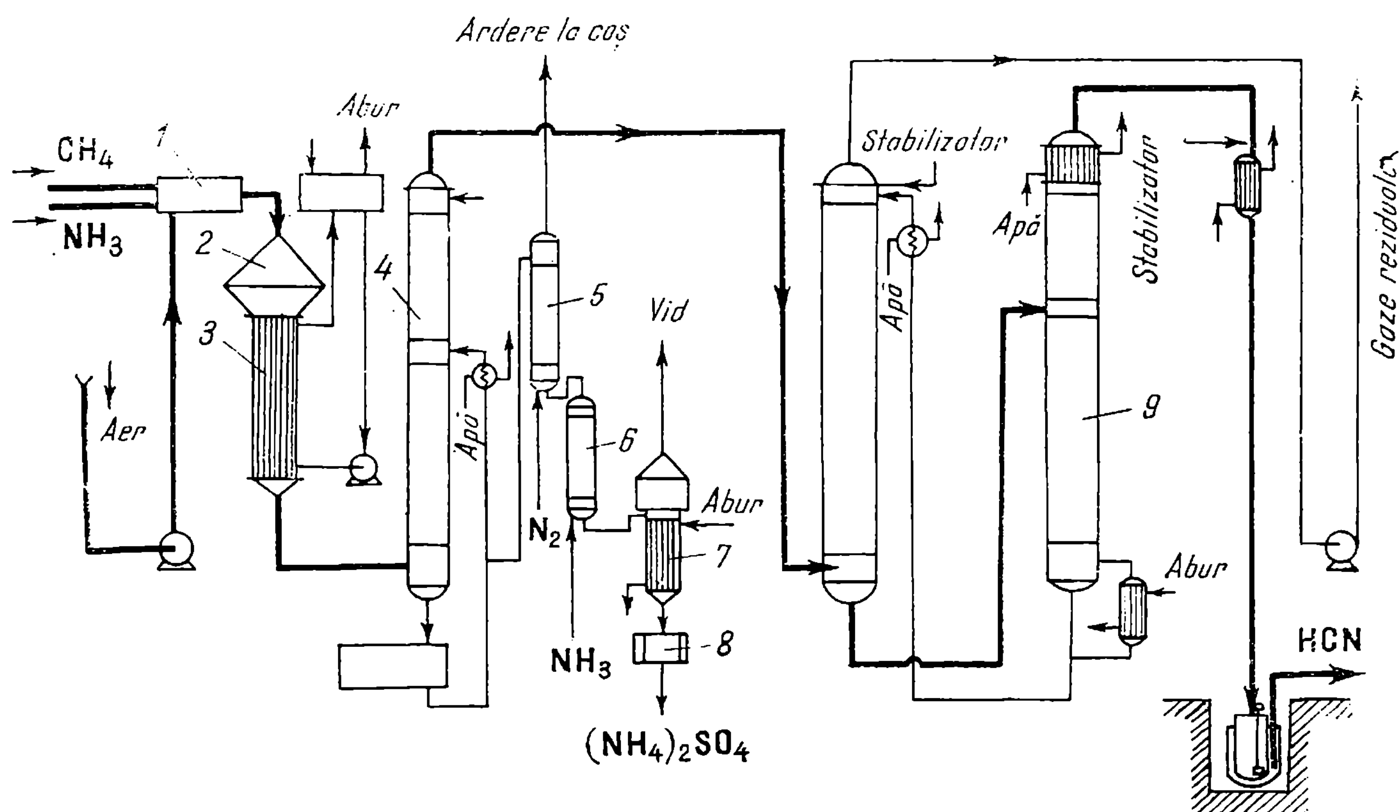
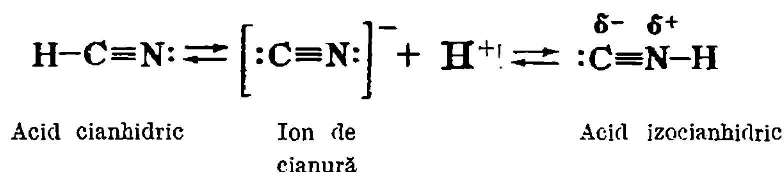


Fig. 85. Schema procesului de obținere a acidului cianhidric din metan :
1 — amestecător ; *2* — reactor ; *3* — răcitoare ; *4* — coloane de absorbție ; *5* — coloană de desorbție ; *6* — coloană de neutralizare ; *7* — evaporator ; *8* — centrifugă ; *9* — coloană de distilare.

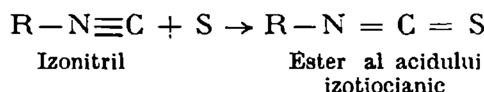
Diferența de structură între nitrili și izonitrili constă în modul de legare a radicalului alchil ; la nitrili, el este legat de atomul de carbon, pe cînd la izonitrili, este legat de atomul de azot. Formarea izonitrililor s-ar explica prin existența unui izomer al acidului cianhidric cu structură izonitrilică, $H-N\equiv C$. Studii asupra spectrelor au dovedit prezența în acidul cianhidric, în afara formei nitrilice, și a unei forme izonitrilice, care se deosebesc prin poziția unui atom de hidrogen și a unei perechi de electroni (*tautomerie*) :



$$H-C\equiv N: \rightleftharpoons \left[:C\equiv N:\right]^{-} + H^{+} \rightleftharpoons \overset{\delta-}{:C}\equiv \overset{\delta+}{N}-H$$

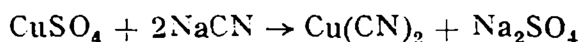
Forma izonitrilică există însă în proporție foarte mică (0,5%); ea nu a putut fi izolată. De asemenea nu se cunosc sărurile ei metalice.

În izonitrili, atomul de carbon avînd electroni neparticipanți, poate adiționa alți atomi, de exemplu un atom de sulf:



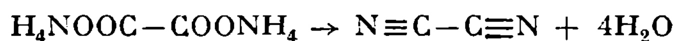
Acidul cianhidric se folosește la fabricarea unor materiale plastice și ca insecticid. De asemenea este utilizat în multe sinteze organice.

Cianul sau *dicianul*, $(CN)_2$, numit și *cianogen*, se prepară prin tratarea cianurii de sodiu cu sulfat de cupru. Intermediar se formează cianura de cupru (II), $Cu(CN)_2$, foarte nestabilă, prin a cărei descompunere rezultă cianura de cupru(I), CuCN, și cianul, N≡C—C≡N:





Deshidratarea oxalatului de amoniu este o altă metodă aplicată pentru obținerea cianului:



Cianul mai poate rezulta, în cantități mici, trecînd un curent de azot peste cărbune.

Cianul este un gaz incolor, care se lichefiază la —20,7°C. Arde cu flacără foarte caldă, de culoare roșie, mărginită cu albastru și este foarte toxic. Fiind un nitril, cianul hidrolizează în mediu de acid clorhidric și formează acid oxalic și amoniac:



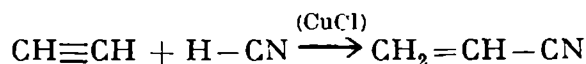
(Amoniacul este legat sub formă de clorură de amoniu.)

În mediu de hidroxid alcalin, cianul formează un amestec de cianură și cianat alcalin:



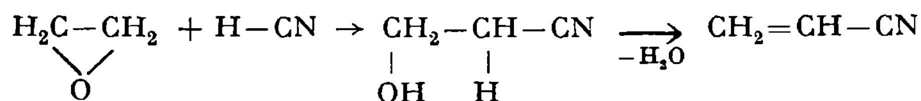
Prin aceasta, cianul se deosebește de ceilalți nitrili și se comportă ca un halogen (se amintește că clorul introdus în soluție de hidroxid alcalin formează clorură și hipoclorit alcalin). Altă reacție prin care cianul se comportă asemănător halogenilor este reacția cu azotatul de argint, cînd rezultă cianura de argint, AgCN, un precipitat alb, brînzos.

Acrilonitrilul sau *cianura de vinil*, $CH_2{=}CH{-}CN$, se obține din acid cianhidric, fie prin reacția cu acetilenă în prezență de clorură de cupru (I) :



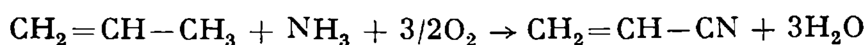
$$CH{\equiv}CH + H{-}CN \xrightarrow{(CuCl)} CH_2{=}CH{-}CN$$

fie prin reacția cu etilenoxid (rezultat din etilenă) :



$$\underset{\diagdown O \diagup}{H_2C{-}CH_2} + H{-}CN \rightarrow \underset{OH}{CH_2}{-}\underset{H}{CH}{-}CN \xrightarrow[-H_2O]{} CH_2{=}CH{-}CN$$

Tratarea propenei cu amoniac și oxigen, la circa 500°C duce de asemenea la acrilonitril :



$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + NH_3 + 3/2O_2 \rightarrow CH_2{=}CH{-}CN + 3H_2O$$

Schema de principiu a obținerii acrilonitrilului din acetilenă și acid cianhidric este arătată în fig. 86.

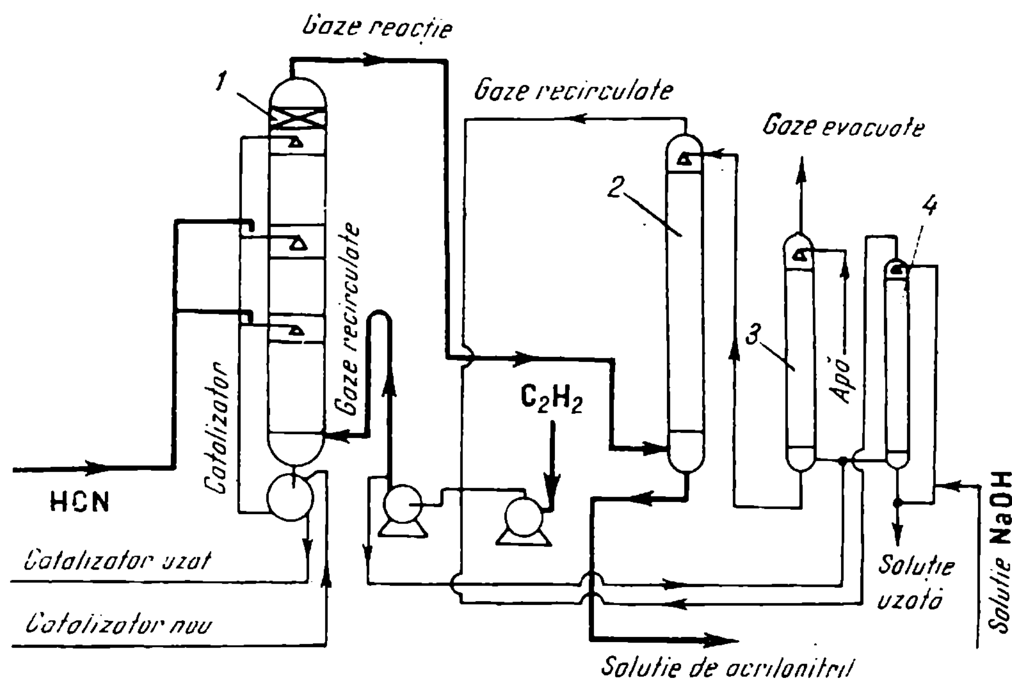
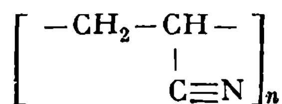


Fig. 86. Schema procesului de obținere a acrilonitrilului din acetilenă și acid cianhidric :

1 – reactor ; *2* – coloană de absorbție ; *3* – coloană de spălare ; *4* – coloană de spălare cu NaOH.

La noi în țară, la Uzinele de fibre sintetice Săvinești, acrilonitrilul se obține din acetilenă și acid cianhidric ; din el se produc fibre poliacrilonitrile înlocuitoare de lînă.

Datorită prezenței dublei legături în moleculă, acrilonitrilul poate fi polimerizat :

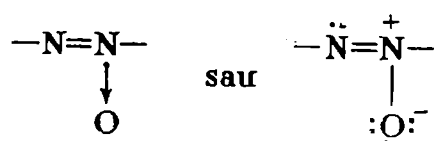


$$\left[{-}CH_2{-}\underset{C\equiv N}{CH}{-} \right]_n$$

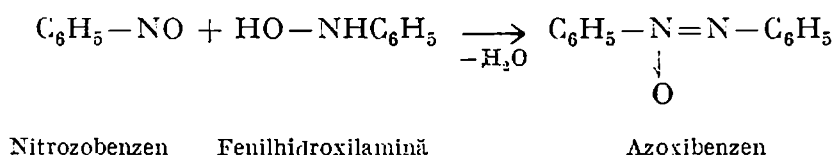
formînd polimeri cu mase moleculare mari (pînă la 100 000), care pot fi utilizați pentru fibre sintetice (*melana*, *PAN*, *orlon* etc). De asemenea poate fi copolimerizat cu alți monomeri, de exemplu cu butadienă — cînd rezultă cauciucul *nitril* (*SKN* sau *Perbunan*).

AZOXI-DERIVAȚI

Azoxi-derivații sînt combinații care conțin în grupa funcțională doi atomi de azot uniți între ei printr-o legătură dublă și un atom de oxigen legat la unul din atomii de azot printr-o legătură coordinativă :

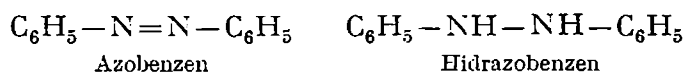


Ei se obțin prin încălzirea nitro-derivaților cu alcool, în mediu alcalin. De exemplu, la reducerea nitrozobenzenului în mediu slab alcalin, produsele intermediare—nitrobenzenul și fenilhidroxilamina—reacționează între ele și formează azoxibenzen :



care se poate izola cînd reducerea se face în condiții nu prea energice.

Cînd se folosesc reducători puternici rezultă mai departe azobenzen și hidrazobenzen :



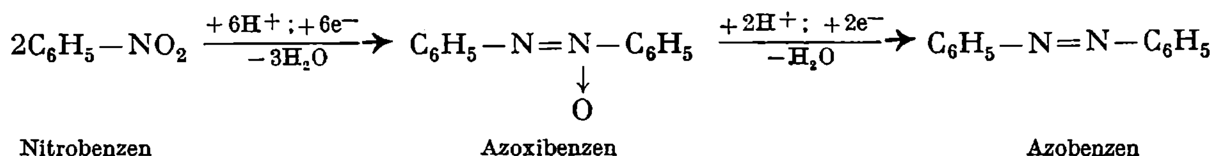
Azoxi-derivații se pot obține și prin oxidarea azo-derivaților.

Azoxibenzenul este o substanță cristalină, galbenă, cu punctul de topire 36°C. Poate fi redus ușor la azobenzen. Are importanță în industria coloranților.

AZO-DERIVAȚI

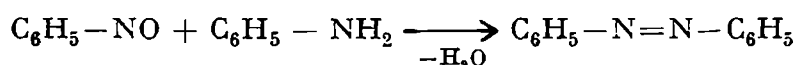
Azo-derivații sînt combinații care conțin în grupa funcțională doi atomi de azot legați între ei prin dublă legătură, R—N=N—R.

Azobenzenul, $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, este cel mai important dintre azoderivați. El se prepară prin reducerea nitrobenzenului (prin tratare cu zinc și hidroxid de sodiu). Intermediar rezultă azoxibenzen :

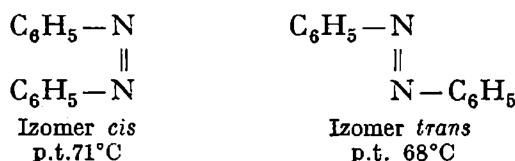


Reducerea nitrobenzenului se poate efectua și pe cale electrolitică.

Azobenzenul se mai poate prepara prin condensarea nitrozobenzenului cu anilina :



Din cauza existenței dublei legături între atomii de azot, azobenzenul poate exista sub forma a doi izomeri geometrici :

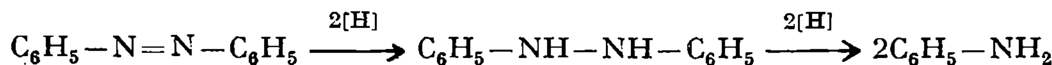


La lum na ultravioletă se produce un echilibru între cele două forme ; la lumina zilei, echilibrul este deplasat mai mult spre forma *trans*, mai stabilă.

Azobenzenul este o substanță cristalină, insolubilă în apă, solubilă în benzen și alcool, de culoare cărămizie. Culoarea este datorită existenței în moleculă a grupei cromofore $-N=N-$.

Prin hidrogenare, azobenzenul trece în hidrazobenzen, $C_6H_5-NH-NH-C_6H_5$, o substanță incoloră. Reacția este reversibilă.

Prin tratarea azobenzenului cu un reducător puternic, sau prin hidrogenare catalitică, legătura dintre atomii de azot se rupe și rezultă amine primare :



Azobenzenul poate fixa bromul la dubla legătură $N=N$:



Azobenzenul are importanță în industria coloranților ; prin introducerea unor grupe funcționale în moleculă ($-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-SO_3H$ etc.) el devine solubil și poate fi transformat în diferiți coloranți.

Coloranții care conțin în moleculă grupa $-N=N-$ se numesc *coloranți azoici.*

HIDRAZO-DERIVAȚI

De la compusul anorganic hidrazina, H_2N-NH_2, derivă o serie de combinaţii organice cunoscute sub numele de *hidrazine*. Ele conţin în moleculă grupa $>N-N<$ şi rezultă prin înlocuirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen din molecula hidrazinei, cu radicali de hidrocarburi.

După cum se substituie atomii de hidrogen din molecula hidrazinei, pot exista următoarele combinații:

— prin înlocuirea unui singur atom de hidrogen se obţin *hidrazine primare*, $RHN-NH_2$;

— prin înlocuirea a doi atomi de hidrogen se obțin *hidrazine secundare*, care pot fi: simetrice, RHN-NHR, sau asimetrice, R_2N-NH_2;

— prin înlocuirea a trei atomi de hidrogen rezultă *hidrazine terțiare*, R_2N-NHR;

— prin înlocuirea tuturor atomilor de hidrogen se obţin *hidrazine cuaternare*, R_2N-NR_2.

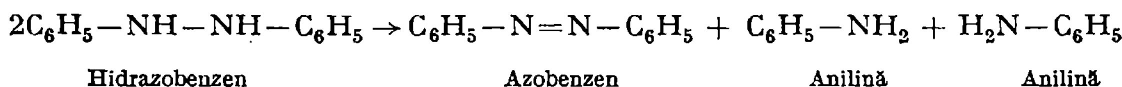
Dintre acestea, cele mai importante sînt hidrazinele secundare simetrice, RHN—NHR, din seria aromatică, numite hidrazo-derivați, precum şi unii derivaţi monosubstituiți aromatici.

Hidrazobenzenul, $C_6H_5-NH-NH-C_6H_5$, cel mai reprezentativ hidrazo-derivat, se prepară prin reducerea azobenzenului (cu zinc şi soluție de hidroxid de sodiu) sau prin reducerea nitrobenzenului (în aceleaşi condiții).

Este o substanță cristalină, incoloră, care se topeşte la 130°C; este puțin solubilă în apă, dar solubilă în alcool.

Prin oxidare (cu clorură ferică, anhidridă cromică etc. sau chiar cu oxigenul din aer) se colorează intens în roşu, deoarece trece în azobenzen. Cu reducători puternici trece în anilină. Aceste reacţii dovedesc că hidrazobenzenul este o etapă de oxidare a anilinei la azobenzen (mai exact, la nitrobenzen).

Prin încălzire la circa 250°C, hidrazobenzenul se transformă parțial în azobenzen, parțial în anilină; se produce concomitent o dehidrogenare a unei molecule de hidrazobenzen cu o hidrogenare a unei alte molecule:



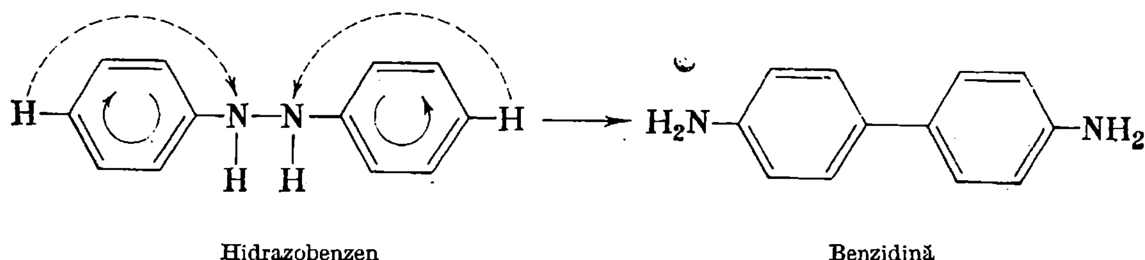
$$2C_6H_5-NH-NH-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-N=N-C_6H_5 + C_6H_5-NH_2 + H_2N-C_6H_5$$

Hidrazobenzen — Azobenzen — Anilină — Anilină

Este o reacţie de disproporţionare.

Caracteristică este transformarea pe care o suferă hidrazobenzenul cînd este încălzit la 60°C cu acizi minerali diluați. Se produce o rupere a legăturii N—N; în acelaşi timp cei doi atomi de hidrogen din poziția *para* din fiecare nucleu migrează la restul NH, iar cele două nuclee aromatice

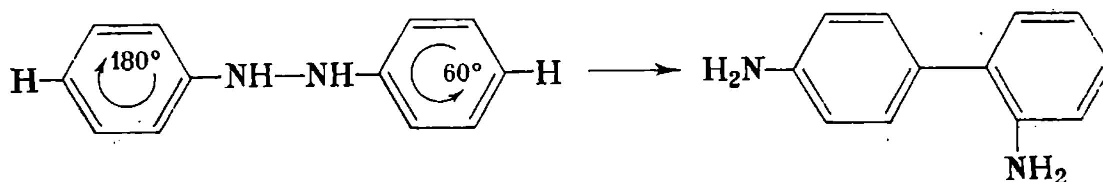
cu grupele $-NH_2$ se rotesc cu 180° și se leagă din nou în poziția *para*, care a rămas liberă prin migrarea atomilor de hidrogen :



Hidrazobenzen Benzidină

Substanța rezultată prin această transpoziție intramoleculară conține deci doi radicali fenil legați între ei ; ea este *p,p'-diaminodifenil*, numit și *benzidină*, iar fenomenul se numește *transpoziție benzidinică*.

Concomitent cu formarea benzidinei, dar în proporție mai redusă, se formează și *difenilina*, rezultată prin rotirea unui nucleu aromatic cu 180°, iar a celuilalt cu 60°, așa încît transpoziția se face la unul din nuclee în poziția *para*, iar la al doilea în poziția *orto*. Difenilina este deci *o,p'-diaminodifenil* :

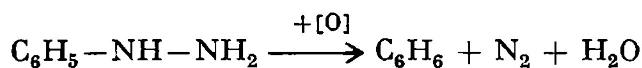


Benzidina este o substanță cristalină, incoloră, care se topește la 128°C. Are foarte mare importanță pentru fabricarea coloranților azoici.

Fenilhidrazina, $C_6H_5-NH-NH_2$, cea mai simplă hidrazină monosubstituită din seria aromatică, este o substanță cristalină, care se topește la 20°C. Este foarte puțin solubilă în apă, dar solubilă în alcool și eter. Fierbe la 241°C, cu ușoară descompunere, din care cauză trebuie distilată în vid.

Fenilhidrazina este o bază mai slabă decît hidrazina, deoarece prezența grupei micșorează bazicitatea. Ea formează săruri numai cu un singur echivalent de acid.

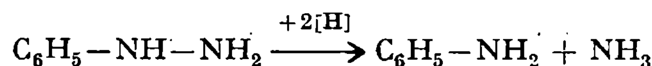
Fenilhidrazina se oxidează foarte ușor, trecînd în benzen, prin eliminarea unei molecule de azot :



$$C_6H_5-NH-NH_2 \xrightarrow{+[O]} C_6H_6 + N_2 + H_2O$$

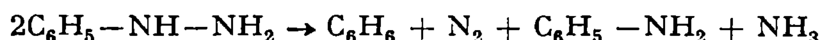
Din această cauză este un reducător puternic.

Prin reducerea energică a fenilhidrazinei, se rupe legătura $N-N$ și se obține anilină și amoniac :



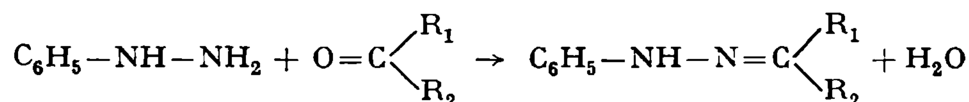
$$C_6H_5-NH-NH_2 \xrightarrow{+2[H]} C_6H_5-NH_2 + NH_3$$

Ca şi în cazul hidrazobenzenului, fenilhidrazina, încălzită la 300 °C, se descompune, printr-o reacţie de disproporţionare, în benzen, azot, anilină şi amoniac :



$$2C_6H_5-NH-NH_2 \rightarrow C_6H_6 + N_2 + C_6H_5-NH_2 + NH_3$$

Caracteristică este reacţia fenilhidrazinei cu aldehide şi cetone; se elimină o moleculă de apă şi se formează fenilhidrazone :



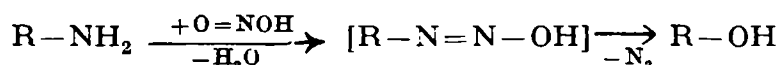
$$C_6H_5-NH-NH_2 + O=C\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \rightarrow C_6H_5-NH-N=C\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} + H_2O$$

Reacţia este folosită la recunoaşterea combinaţiilor care conţin în moleculă grupa $>C=O$ (mai ales la zaharuri).

Una dintre întrebuinţările industriale ale fenilhidrazinei este fabricarea antipirinei şi a piramidonului, medicamente analgezice. De asemenea se întrebuinţează mult în industria coloranţilor.

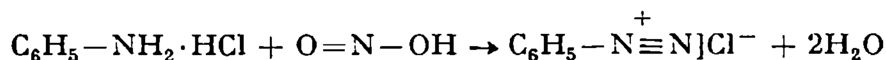
DIAZO-DERIVAȚI

Structură. După cum s-a arătat, aminele primare alifatice, tratate cu acid azotos, trec în alcool, cu scindare concomitentă de apă şi azot :



$$R-NH_2 \xrightarrow[-H_2O]{+O=NOH} [R-N=N-OH] \xrightarrow[-N_2]{} R-OH$$

Aminele primare aromatice, tratate la temperatură joasă cu acid azotos, în mediu de acid mineral tare, formează substanţe ce conţin în moleculă doi atomi de azot, dintre care unul este legat de radicalul aromatic, iar celălalt de un radical al unui acid mineral. Asemenea substanţe se numesc *săruri de diazoniu*. De exemplu, tratînd anilina în prezenţă de acid clorhidric, adică *clorhidratul de anilină*, cu acid azotos, se obţine *clorura de benzendiazoniu*, numită şi *clorură de diazobenzen* :



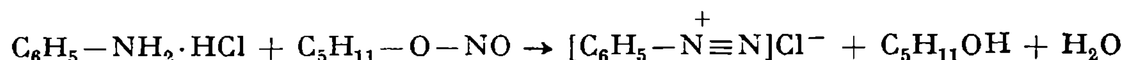
$$C_6H_5-NH_2 \cdot HCl + O=N-OH \rightarrow C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^- + 2H_2O$$

Această reacţie se poate efectua numai în cazul aminelor aromatice.

Reacţia de preparare a sărurilor de diazoniu din amine primare se numeşte *diazotare*. În practică, ea se efectuează răcind la 0—5°C un amestec corespunzător unei proporţii de 1 mol anilină la 2,5 mol acid mineral, după care se adaugă, încet, agitînd continuu, o soluţie concentrată de azotit de sodiu, în cantitate corespunzătoare la 1 mol. Se obţine soluţia

sării de diazoniu. (1 mol de acid formează sarea aminei, iar 1 mol pune în libertate acidul azotos din azotitul de sodiu.)

Pentru a obține sărurile de diazoniu în stare solidă, se lucrează în mediu de alcool, cu esteri ai acidului azotos, cu mic exces de acid, la o temperatură foarte scăzută :

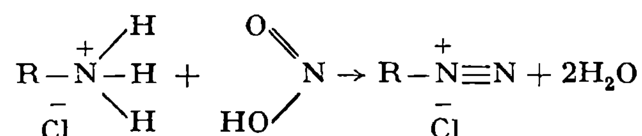


Precipitarea sării de diazoniu se face apoi cu eter.

Deoarece sărurile de diazoniu în stare solidă sînt explozive, se preferă obținerea lor sub formă de soluții.

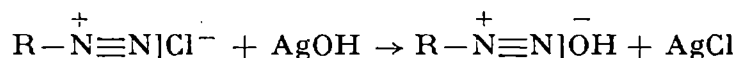
Sărurile de diazoniu pot fi considerate ca derivînd din sărurile de amoniu, în care trei atomi de hidrogen sînt înlocuiți cu un atom de azot, iar un atom de hidrogen, cu un radical aromatic.

Aceasta se poate observa chiar din reacția lor de formare din sarea aminei primare și acid azotos :

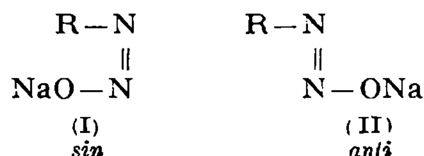


Sărurile de diazoniu sînt substanțe incolore, cristaline, care la lovire sau încălzire explodează.

Ca și sărurile de amoniu, sărurile de diazoniu sînt electroliți tari, în soluție fiind aproape complet disociați în ioni $[R-\overset{+}{N}\equiv N]$ și $[X]^-$. Sarcina electrică a ionului de diazoniu se află la atomul de azot legat de radical. Baza corespunzătoare acestor săruri, *hidroxidul de diazoniu*, se poate obține tratînd clorura de diazoniu cu oxid de argint în soluție apoasă :



Ea nu se poate izola din soluție, deoarece se descompune. Dacă se tratează sărurile de diazoniu cu hidroxizi alcalini, rezultă sărurile alcaline respective, numite *diazotați*. Acestea corespund însă combinațiilor de tipul R—N=N—ONa, ca și cînd ar fi sărurile unui acid de tipul R—N=N—OH, un *diazoacid*. Din cauza dublei legături, ei pot exista în două forme stereoizomere : fie în forma I, ca *sin*-diazotați, fie în forma II ca *anti*-diazotați (similari cu izomerii *cis* și *trans* din seria carbonului) :



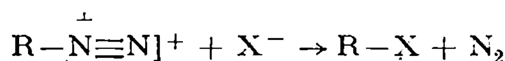
Formarea uneia sau a celeilalte dintre aceste combinații diazoice depinde de condițiile de reacție. *Sin*-diazotații, numiți și *diazotați normali*, rezultă prin tratarea sărurilor de diazoniu cu hidroxizi alcalini, la rece. Ei sînt nestabili. Prin încălzire la temperaturi peste 100°C cu hidroxizi alcalini trec în *anti*-diazotați. Aceștia, numiți și *izodiazotați*, se pot forma și direct, prin tratarea sării de diazonin cu hidroxizi alcalini, la temperaturi mai mari decît 100°C.

Tratînd izodiazotatul cu un acid se obține diazoacidul respectiv în stare liberă. De la diazotatul normal, prin tratare cu un acid se obține diazoacidul respectiv, care însă se descompune imediat în soluție, trecînd într-un diazo-oxid, R—N=N—O—N=N—R.

Proprietăți. Sărurile de diazoniu sînt substanțe cristaline, incolore, care la aer se colorează în brun. Sînt solubile în apă și insolubile în alcool și eter. Prin încălzire sau lovire explodează cu energie. Reacționează cu foarte multe substanțe, de unde rezultă deosebita lor importanță ca produse intermediare pentru prepararea unor substanțe organice.

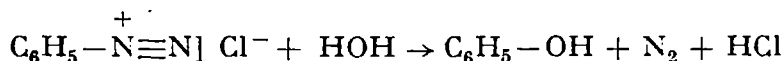
După modul cum decurg reacțiile, se deosebesc : reacții cu eliminarea grupei N≡N din moleculă, sub formă de moleculă, și înlocuirea ei printr-un substituent monovalent, legat de nucleul aromatic, și reacții în care atomii de azot se mențin în moleculă.

1. *Reacții în care se elimină grupa diazo.* Grupa diazo poate fi înlocuită cu diferite resturi, în măsura în care descompunerea sărurilor de diazoniu nu se desfășoară spontan în sensul :



$$R-\overset{+}{N}\equiv N]^{+} + X^{-} \rightarrow R-X + N_2$$

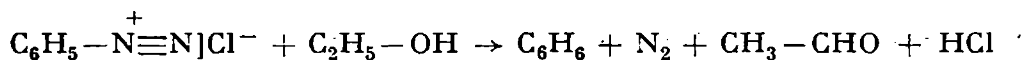
Înlocuirea grupei diazo cu o grupă hidroxil se realizează încălzind sarea de diazoniu în soluție apoasă ; rezultă un fenol. De exemplu :



$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]\,Cl^{-} + HOH \rightarrow C_6H_5-OH + N_2 + HCl$$

Reacția reprezintă una din metodele de preparare a fenolilor.

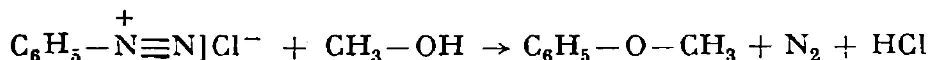
Înlocuirea grupei diazo cu hidrogen se efectuează încălzind sarea de diazoniu cu etanol; acesta cedează hidrogen și trece în aldehidă. De exemplu :



$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^{-} + C_2H_5-OH \rightarrow C_6H_6 + N_2 + CH_3-CHO + HCl$$

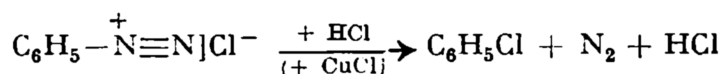
Reacția este de fapt o reducere.

Uneori rezultă, însă, eteri ca produse secundare. De exemplu:



$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^{-} + CH_3-OH \rightarrow C_6H_5-O-CH_3 + N_2 + HCl$$

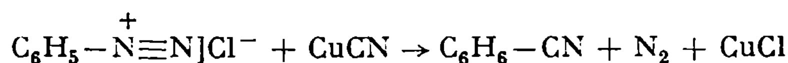
Înlocuirea grupei diazo cu un atom de halogen se realizează încălzind sarea de diazoniu cu un acid halogenat în prezență de săruri de cupru (I); rezultă un derivat halogenat aromatic (*T. Sandmeyer*, 1884). De exemplu :



$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^- \xrightarrow[(+\ CuCl)]{+\ HCl} C_6H_5Cl + N_2 + HCl$$

Clorura de cupru are rol de catalizator. O variantă a metodei folosește cupru metalic fin divizat în loc de săruri cuproase (*Gattermann*, 1890).

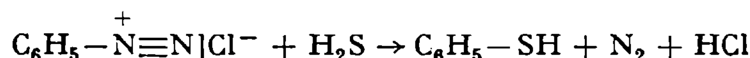
Înlocuirea grupei diazo cu o grupă cian se realizează tratînd o sare de diazoniu cu cianură de potasiu, în prezența unei sări de cupru(I). Din reacția între sarea de diazoniu și cianura de cupru(I) formată rezultă, în prima etapă, cianura de diazoniu, care este descompusă în prezența sării de cupru (I); prin eliminare de azot, rămîne un nitril :



$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^- + CuCN \rightarrow C_6H_6-CN + N_2 + CuCl$$

Aceasta este o metodă pentru prepararea nitrililor aromatici.

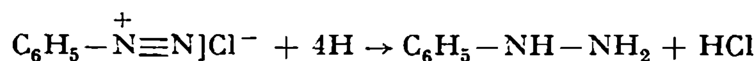
Înlocuirea grupei diazo cu o grupă sulfhidril se efectuează încălzind sărurile de diazoniu cu hidrogen sulfurat sau cu sulfuri acide alcaline; rezultă tiofenoli. De exemplu :



$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^- + H_2S \rightarrow C_6H_5-SH + N_2 + HCl$$

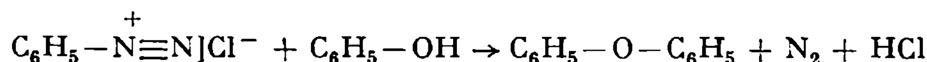
2. ***Reacții în care se conservă grupa diazo.*** În această grupă de reacții sînt cuprinse reacția de formare a fenilhidrazinei, cum și reacțiile de cuplare.

Reducerea diazo-derivaților cu hidrogen activ duce la formare de hidrazine primare. Se lucrează în condiții moderate, de exemplu cu staniu și oxid de sodiu sau acid acetic. Astfel, prin reducerea clorurii de benzendiazoniu se prepară fenil-hidrazina :



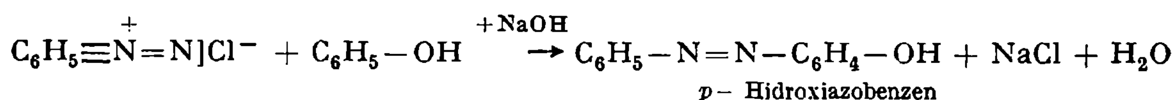
$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^- + 4H \rightarrow C_6H_5-NH-NH_2 + HCl$$

Acțiunea fenolilor asupra diazoderivaților este diferită, după condițiile de reacție. Fenolii pot reacționa, ca și alcolii, cu sărurile de diazoniu, dînd eteri. De exemplu :



$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^- + C_6H_5-OH \rightarrow C_6H_5-O-C_6H_5 + N_2 + HCl$$

Reacția se produce cu greutate. Lucrînd însă în soluție alcalină, diazo-derivații reacționează cu ușurință cu fenolii dînd hidroxi-azoderivați : De exemplu :

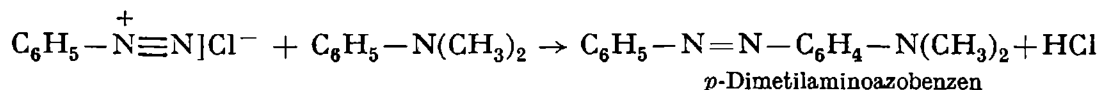


$$C_6H_5\overset{+}{\equiv N}=N]Cl^- + C_6H_5-OH \xrightarrow{+NaOH} C_6H_5-N=N-C_6H_4-OH + NaCl + H_2O$$

p– Hidroxiazobenzen

Reacția se produce în poziția *para* a fenolului. Dacă poziția *para* este ocupată, reacția se poate produce în poziția *orto*. Reacția se numește *cuplare*. Ea are un rol important la obținerea diferiților coloranți azoici.

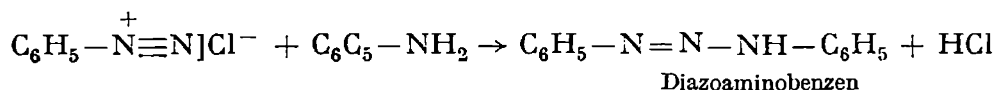
Acțiunea aminelor aromatice terțiare în soluție slab acidă duce la formare de amino-azoderivați. Reacția este asemănătoare reacției fenolilor (cuplarea în poziția *para* a nucleului). De exemplu :



$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^- + C_6H_5-N(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2+HCl$$

p-Dimetilaminoazobenzen

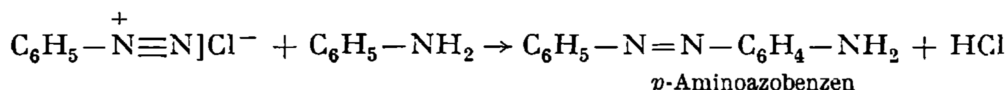
În cazul aminelor aromatice primare și secundare, reacția decurge diferit, după mediul în care se produce. Dacă mediul este neutru sau slab acid (acid acetic), cuplarea aminelor primare sau secundare se face la azot și rezultă diazoaminoderivați. Astfel, din clorura de benzendiazoniu și anilină se obține diazoaminobenzen :



$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^- + C_6C_5-NH_2 \rightarrow C_6H_5-N=N-NH-C_6H_5 + HCl$$

Diazoaminobenzen

Lucrînd în mediu de acid mai tare (acid formic), cuplarea între clorura de benzendiazoniu și anilina se face la nucleu, în poziția *para* față de grupa amino, și rezultă *p*-aminoazobenzen :



$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^- + C_6H_5-NH_2 \rightarrow C_6H_5-N=N-C_6H_4-NH_2 + HCl$$

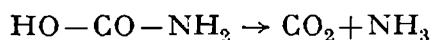
p-Aminoazobenzen

p-Aminoazobenzenul și derivații săi constituie baza multor coloranți azoici.

Diazo-derivații alifatici au structură și proprietăți diferite de ale diazo-derivaților aromatici. Importanța lor practică este redusă.

DERIVAȚII CU AZOT AI ACIDULUI CARBONIC

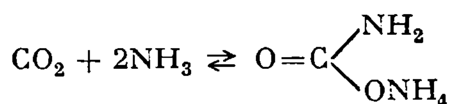
Monoamida acidului carbonic, $HO-CO-NH_2$, numită în mod curent *acid carbamic*, nu se cunoaște în stare liberă, deoarece se descompune în amoniac și bioxid de carbon :



$$HO-CO-NH_2 \rightarrow CO_2+NH_3$$

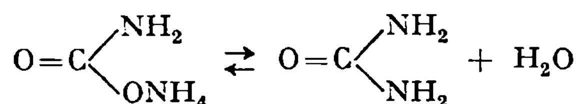
Se cunoaște însă sub formă de săruri și esteri.

Dintre sărurile acidului carbamic, cea mai importantă este *carbamatul de amoniu*, care se obține prin tratarea bioxidului de carbon cu amoniac :

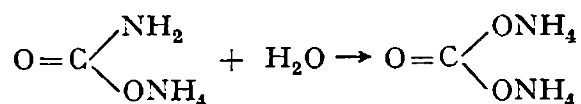


$$CO_2 + 2NH_3 \rightleftarrows O=C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown ONH_4\end{matrix}$$

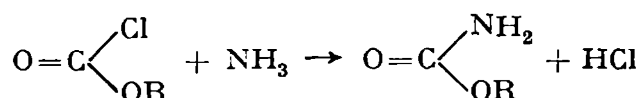
Carbamatul de amoniu, prin încălzire la 70°C se descompune în bioxid de carbon și amoniac. La încălzire sub presiune, pierde o moleculă de apă și trece în diamida acidului carbonic, *ureea* :



Încălzit cu apă la 60°C trece în carbonat de amoniu :



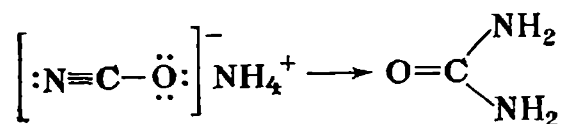
Esterii acidului carbamic, $O=C\langle^{NH_2}_{OR}$ se numesc *uretani*. Ei se obțin din esteri ai acidului cloroformic și amoniac, la temperaturi scăzute :



Ei au acțiune hipnotică. (Amiluretanul este somnifer.)

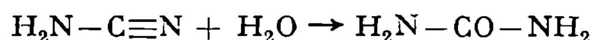
Diamida acidului carbonic, $H_2N-CO-NH_2$, adică *ureea*, numită și *carbamidă*, este o substanță importantă. Se găsește în organismul animal, ca rezultat al unor transformări ale proteinelor ; ea se elimină din organism prin urină (circa 30 g zilnic). Și în unele plante, de exemplu ciuperci, s-a identificat uree.

Ureea este prima substanță organică preparată pe cale de sinteză (*Wöhler*, 1828), prin încălzire, la 100°C, a unei soluții apoase de cianat de amoniu :



Ureea este un izomer cu formula brută a cianatului de amoniu. În soluție apoasă, între uree și cianat de amoniu se stabilește un echilibru, mult deplasat spre formarea ureei.

Există mai multe metode de preparare a ureei, ca de exemplu hidroliza parțială a cianamidei :



sau reacția dintre fosgen și amoniac. Industrial, ureea se prepară din amoniac și bioxid de carbon, la 180 – 200°C, sub presiune de

100—350 at. Intermediar se formează carbamatul de amoniu, prin a cărui deshidratare rezultă uree :



$$CO_2 + 2NH_3 \rightarrow H_2N-COONH_4 \rightarrow H_2N-CO-NH_2 + H_2O$$

Există mai multe variante ale procedeului de fabricare a ureei din amoniac și bioxid de carbon. În unele variante, gazele reziduale sînt recirculate la sinteză (variante cu ciclu închis). La alte variante, bioxidul de carbon netransformat și amoniacul în exces din gazele reziduale sînt recuperate sub formă de săruri de amoniu sau apă amoniacală (variante cu ciclu deschis). Există și variante în care parte din gaze se recirculă și parte se prelucrează la săruri de amoniu. În fig. 87 se arată schema procesului de fabricare a ureei cu ciclu închis.

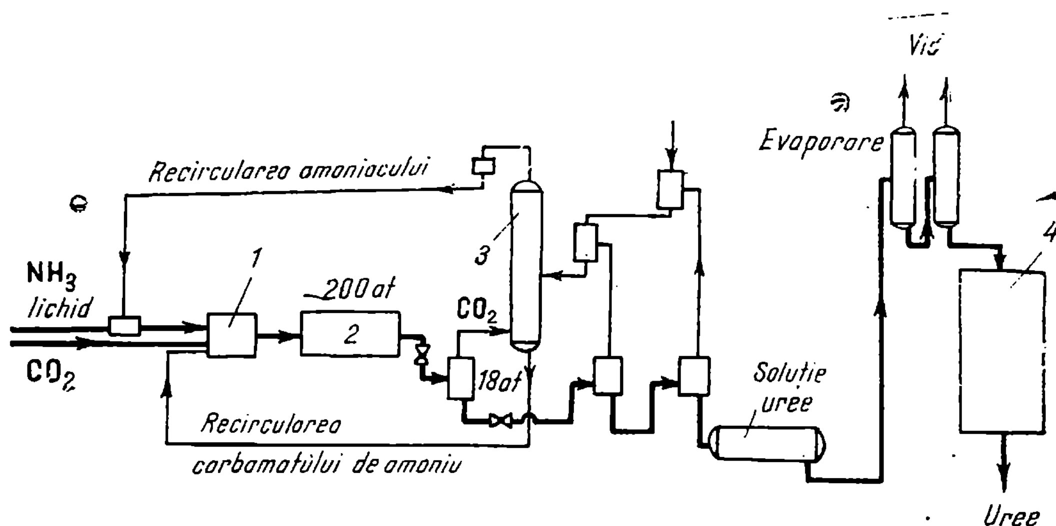
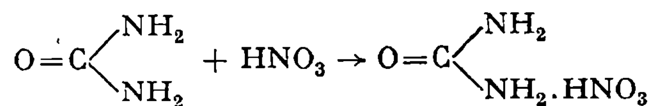


Fig. 87, Schema procesului de obținere a ureei din amoniac și bioxid de carbon (variantă cu ciclu închis) :

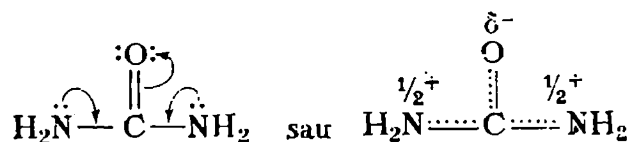
1 — amestecător ; 2 — reactor ; 3 — coloană de distilare ; 4 — aparat de granulare.

Ureea este o substanță incoloră, cristalină, solubilă în apă și alcooli. Se topește la 133°C. Prezența celor două grupe $-NH_2$ imprimă ureei un caracter slab bazic. Cu acizi formează săruri, dar numai cu un singur echivalent de acid. De exemplu, nitratul de uree :



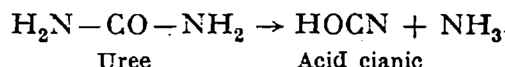
$$O=C\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + HNO_3 \rightarrow O=C\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 . HNO_3 \end{matrix}$$

Caracterul bazic atît de slab al ureei se datorește, ca și în cazul amidelor acizilor carboxilici, unei conjugări în moleculă între electronii π ai dublei legături $C=O$ și electronii neparticipanți ai atomilor de azot, ceea ce are ca urmare formarea unor sarcini parțiale :

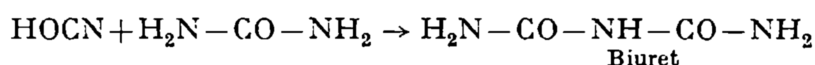


Molecula ureei este plană și simetrică, valorile observate pentru cele două distanțe interatomice C—O fiind de 1,26 Å, iar pentru distanța C—N de 1,34 Å. Aceste distanțe indică un caracter de 20% dublă legătură pentru legăturile C—N și 60% dublă legătură pentru legătura C—O. Momentul electric al moleculei este $\mu = 4{,}6$ D.

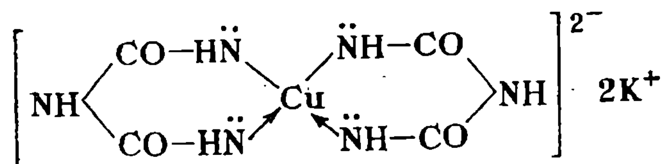
Prin încălzire la circa 140°C, ureea trece în *acid cianic* :



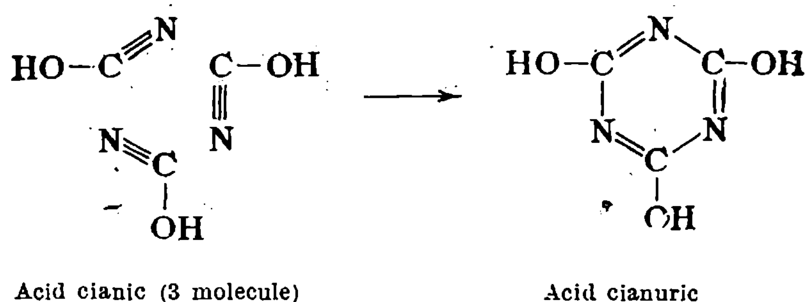
care se poate adiționa la uree ; se obține *biuretul* :



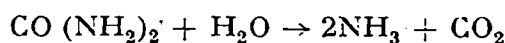
Biuretul reacționează cu sulfatul de cupru, în mediu bazic, dînd o colorație roșie (*reacția biuretului*), cauzată de complexul :



Prin încălzire la 180°C, ureea, prin eliminare de amoniac, trece în *acid cianuric*, care este un trimer al acidului cianic :



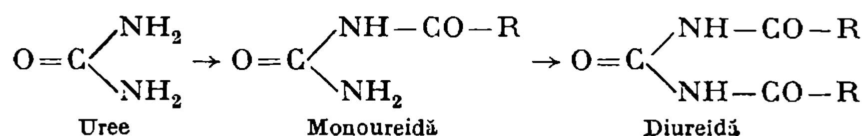
Prin încălzirea ureei cu apă, la peste 100°C, în prezență de acid sau baze, se obțin, ca produse de hidroliză, amoniac și bioxid de carbon :



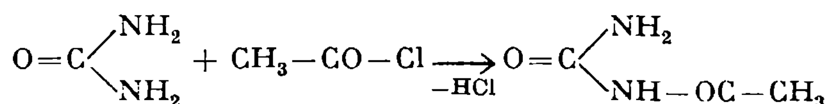
Hidroliza poate fi realizată și enzimatic (cu *ureează*).

Dacă în molecula ureei se înlocuiesc unul sau mai mulți atomi de hidrogen cu radicali alchil sau aril, se obțin *derivați ureici* (de exemplu,

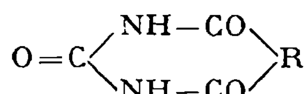
N,N'-difenilureea simetrică, $C_6H_5-HN-CO-NH-C_6H_5$) ; dacă unul sau doi atomi de hidrogen sînt înlocuiți cu radicali acil se obțin *ureide* :



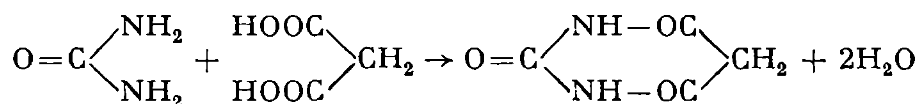
De exemplu, tratînd ureea cu clorură de acetil se obține acetilureea :



Unii acizi dicarboxilici pot forma cu ureea ureide ciclice, care sînt neutre :



Importantă este ureida obținută cu acidul malonic, malonilureea :



cunoscută sub numele de *acid barbituric.*

Ureea se condensează cu ușurință cu aldehide, mai ales cu formaldehida, în soluție apoasă, neutră sau slab bazică, dînd monometilolureea, $H_2N-CO-NH-CH_2OH$, dimetilol ureea, $HOCH_2-NH-CO-NH-CH_2OH$, etc. Aceste metiloluree rezultă în funcție de raportul formaldehidă : uree. Ele pot apare ca produse intermediare la formarea unor produse de condensare superioare, *aminoplaste* (v. „*Formaldehida*").

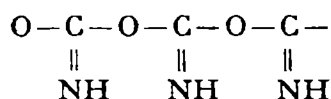
Cu unii compuși alifatici (cum sînt *n*-alcanii și derivați ai lor : alcooli grași, acizi grași, esteri, halogenuri etc.) ureea formează *produși de adiție*, cristalini. Moleculele de uree sînt unite între ele prin legături de hidrogen, formînd o rețea cristalină alcătuită din prisme hexagonale (ca la fagure). Spațiul din centrul prismelor are formă de canale, în care pot pătrunde molecule de formă alungită, cum sînt *n*-alcanii cu molecule mai lungi de C_7 sau derivați ai acestora cu catenă liniară lungă. Aceste molecule sînt menținute în rețeaua ureei prin forțe van der Waals.

Pe capacitatea selectivă de adiție a ureei se bazează separarea unor alcani, alcooli sau acizi cu catenă liniară de compuși cu catenă ramificată sau ciclică.

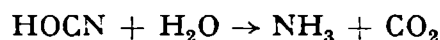
Ureea se mai foloseşte drept îngrăşămînt agricol bogat în azot, apoi ca stabilizator al unor explozivi, în medicină şi în chimia analitică.

Acidul cianic, HOCN, poate fi considerat ca un nitril al acidului carbonic. El se prepară prin distilarea acidului cianuric, $C_3H_3O_3N_3$, în curent de gaz inert.

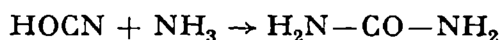
Acidul cianic este o substanţă lichidă, stabilă numai la temperaturi mai mici decît —10°C. La temperaturi mai ridicate se transformă imediat într-un polimer, anume *ciamelida* :



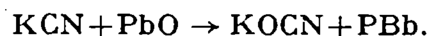
În soluţie apoasă, la temperatura obişnuită, acidul cianic se hidrolizează :



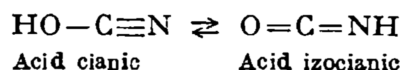
Cu amoniac formează uree :



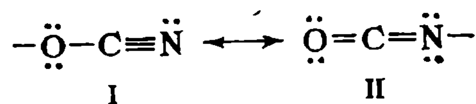
Sărurile acidului cianic, *cianaţii*, sînt substanţe stabile. Cea mai importantă este cianatul de potasiu, KOCN, care se obţine prin oxidarea cianurii de potasiu cu permanganat de potasiu sau cu oxizi metalici :



Deşi se cunoaşte un singur acid cianic liber şi sărurile lui metalice — cianaţii — de la el derivă însă esteri cărora li se poate atribui (după comportare) atît formula unor *cianaţi de alchili*, ROCN, cît şi formula unor *izocianaţi de alchili*, OCNR. Prin urmare, esterii derivă de la două forme tautomere ale acidului liber :

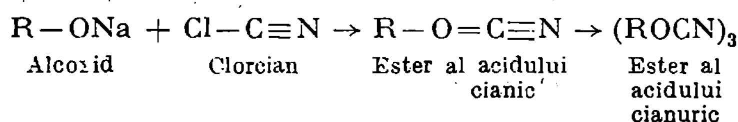


Anionul de cianat are o structură reală intermediară între structurile I şi II :

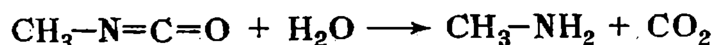


ţinînd seama că distanţa O—C este mai scurtă decît legătura simplă, C—O iar distanţa C—N este mai lungă decît legătura triplă C≡N. Echilibrul este mult deplasat spre acidul izocianic.

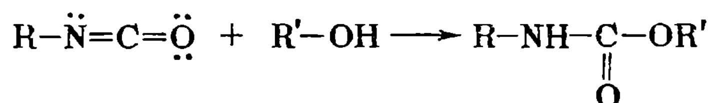
Esterii acidului cianic nu pot fi separați în stare pură, deoarece în momentul preparării se polimerizează imediat într-un trimer, care este *esterul acidului cianuric*, $(ROCN)_3$:



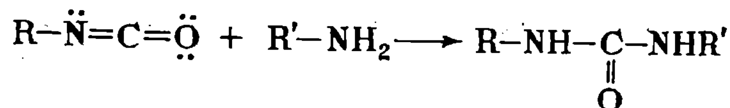
Esterii acidului izocianic se pot însă prepara în stare pură (din amine primare și fosgen). Sînt lichide cu miros neplăcut și acțiune toxică, care se hidrolizează (în mediu bazic) formînd bioxid de carbon și o amină primară :



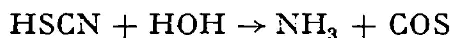
Cu alcooli formează *uretani* :



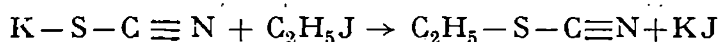
iar cu amine formează *ureea* N,N'-*disubstituită* :



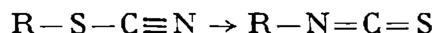
Acidul tiocianic, HSCN, numit și *acid sulfocianic* sau *acid rodanhidric*, se obține prin descompunerea sărurilor lui, tiocianații, cu acizi. Este foarte puțin stabil (deoarece se polimerizează ușor). Acidul tiocianic este solubil în apă ; în soluție apoasă este puternic disociat (similar acidului clorhidric). Prin fierberea soluției cu acid sulfuric, acidul tiocianic se hidrolizează cu formare de amoniac și oxisulfură de carbon :



Acidul tiocianic formează diferite săruri, dintre care cele mai importante sînt tiocianatul de potasiu, KSCN, și tiocianatul de amoniu, NH_4SCN. De asemenea formează esteri tautomeri, ce pot fi considerați derivați atît ai acidului tiocianic, $R-S-C\equiv N$, cît și ai acidului izotiocianic, $R-N=C=S$. Astfel, prin tratarea tiocianatului de potasiu cu halogenuri de alchil se obțin esteri ai acidului tiocianic :

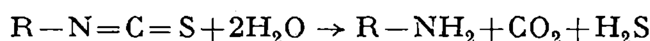


lichide cu miros de ceapă. La temperatură mai ridicată, unii tiocianați de alchil se izomerizează formînd esteri ai acidului izotiocianic :



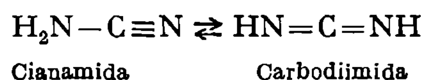
Esterii acidului izotiocianic se mai numesc și *senevoli*. Ei se prepară și prin tratarea aminelor primare cu sulfură de carbon. (În această reacție, aminele aromatice se comportă diferit de cele alifatice.)

Senevolii sînt substanțe lichide, insolubile în apă, cu miros caracteristic, iritant, de muștar. (De altfel și numele *senevol* derivă de la „Senföl" care în limba germană = *ulei de muștar.*) Prin hidroliză trec în amine primare :

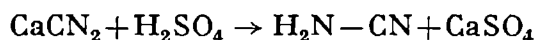


Senevolii ca atare sînt mai puțin importanți. Glicozidele lor sînt răspîndite în regnul vegetal; de exemplu, semințele de muștar conțin *sinigrina*, o glicozidă a senevolului.

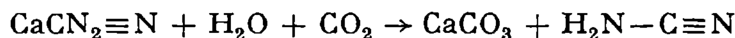
Cianamida, NH_2-CN, poate fi considerată drept un nitril al acidului carbamic, NH_2-COOH :



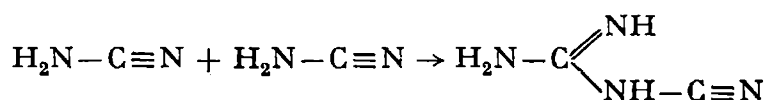
Ea se obține după mai multe procedee, dintre care importanță industrială are descompunerea cianamidei de calciu cu acizi :



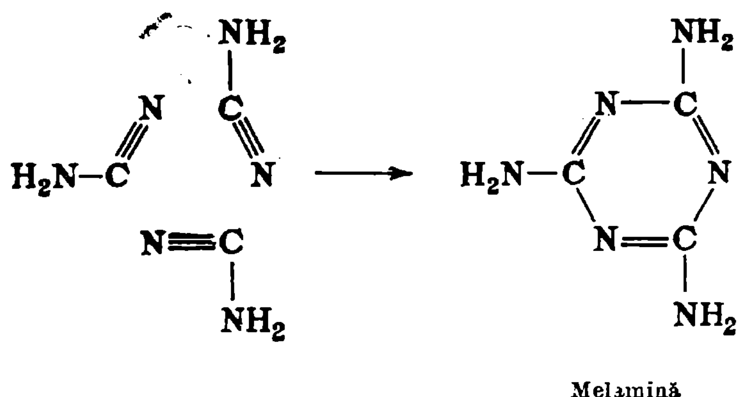
sau introducerea unui curent de CO_2 într-o suspensie apoasă de cianamidă de calciu :



Cianamida, este o substanță cristalină, incoloră, solubilă în apă, alcool, eter, care se topește la 43°C. Prin încălzire la această temperatură (sau prin alcalinizarea soluției apoase) se formează un dimer, *diciandiamida* :

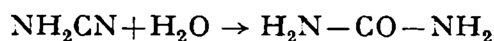


Prin încălzire în amoniac la 200—300°C, sub presiune, cianamida trece într-un trimer, *triciantriamida* sau *melamina* :



Melamină

Melamina reacționează cu formaldehida similar ureei ; de aceea este folosită la obținerea unor rășini de tipul aminoplastelor (v. „*Formaldehida*"). Prin adiția de apă în mediu acid, cianamida se transformă în uree :



$$NH_2CN + H_2O \rightarrow H_2N-CO-NH_2$$

Prin tratarea cianamidei cu săruri de amoniu se obține *guanidina*)sub forma unei sări), care este un derivat al acidului carbamic :



$$H_2N-C\equiv N + NH_4Cl \rightarrow [(H_2N)_2C=NH_2]^+Cl^-$$

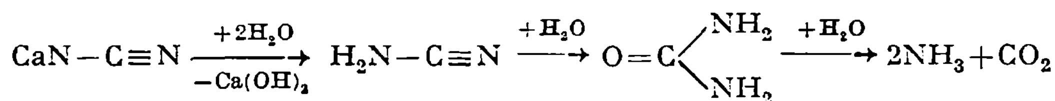
Importantă din punct de vedere tehnic nu este atît cianamida, cît combinațiile ei metalice : cianamida de calciu sau cianamida de potasiu.

Cianamida de calciu, $CaCN_2$, se fabrică prin trecerea unui curent de azot peste carbură de calciu, la circa 1 000°C (*A. Frank* și *M. Caro*). Este una din puținele reacții care permite fixarea directă a azotului din atmosferă :



$$CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C$$

În contact cu apa, cianamida de calciu se transformă succesiv în cianamidă și uree ; în final pune în libertate amoniac :



$$CaN-C\equiv N \xrightarrow[-Ca(OH)_2]{+2H_2O} H_2N-C\equiv N \xrightarrow{+H_2O} O=C\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} 2NH_3 + CO_2$$

Datorită acestei proprietăți, cianamida de calciu a fost mult timp întrebuințată ca îngrășămînt agricol. Ea poate fi folosită în diferite sinteze (de exemplu pentru obținerea cianamidei, ureei, tioureei, guanidinei), la fabricarea amoniacului etc.

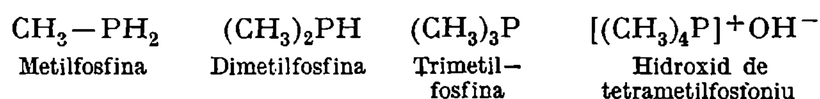
Acizii chiar slabi, cum sînt acidul carbonic sau acidul acetic, pun în libertate cianamida din cianamida de calciu.

COMBINAȚII ORGANICE ALE FOSFORULUI, ARSENULUI ȘI SILICIULUI

COMBINAȚII ORGANICE ALE FOSFORULUI

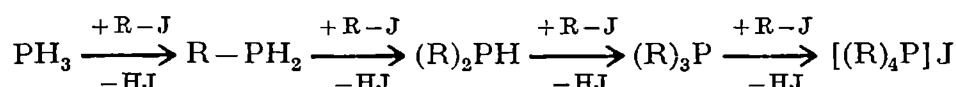
Fosforul formează numeroși compuși organici, dintre care unii sînt analogi cu compuși ai azotului.

După cum de la amoniac derivă amine primare, secundare și terțiare, cum și baze cuaternare de amoniu, tot așa de la fosfină derivă *fosfine primare, secundare* și *terțiare*, cum și *baze de fosfoniu*, ca de exemplu :



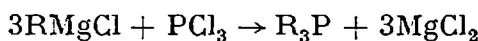
CH_3-PH_2	$(CH_3)_2PH$	$(CH_3)_3P$	$[(CH_3)_4P]^+OH^-$
Metilfosfina	Dimetilfosfina	Trimetil-fosfina	Hidroxid de tetrametilfosfoniu

Alchilfosfinele terțiare și sărurile cuaternare de fosfoniu se obțin prin alchilarea directă a fosfinei, care se desfășoară atît de rapid, încît nu pot fi separate fosfinele primare și secundare :



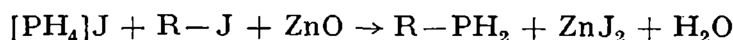
$$PH_3 \xrightarrow[-HJ]{+R-J} R-PH_2 \xrightarrow[-HJ]{+R-J} (R)_2PH \xrightarrow[-HJ]{+R-J} (R)_3P \xrightarrow[-HJ]{+R-J} [(R)_4P]J$$

sau din compuși organo-magnezieni (sau organo-zincici) și triclorură de fosfor :

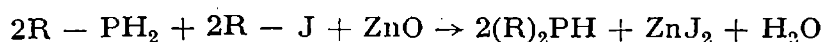


$$3RMgCl + PCl_3 \rightarrow R_3P + 3MgCl_2$$

Alchilfosfinele primare și secundare se obțin din iodură de fosfoniu și halogenură de alchil, la 150°C, în prezență de oxid de zinc, pentru legarea acidului iodhidric eliberat :



$$[PH_4]J + R-J + ZnO \rightarrow R-PH_2 + ZnJ_2 + H_2O$$



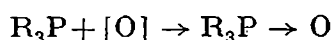
$$2R-PH_2 + 2R-J + ZnO \rightarrow 2(R)_2PH + ZnJ_2 + H_2O$$

Fosfinele aromatice terțiare se pot obține din reacția dintre halogenuri de acil și triclorura de fosfor, în prezență de sodiu metalic :



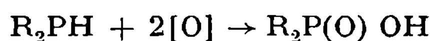
$$3C_6H_5-Cl + PCl_3 + 6Na \rightarrow (C_6H_5)_3P + 6NaCl$$

Cu excepția metilfosfinei, care este un gaz, fosfinele sînt lichide cu miros neplăcut și foarte toxice. Ele au mare tendință să se oxideze, chiar spontan, cu aprindere. Prin oxidarea menajată a fosfinelor terțiare rezultă fosfinoxizi :



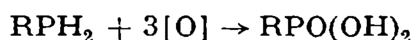
$$R_3P + [O] \rightarrow R_3P \rightarrow O$$

În mod similar, fosfinele secundare dau *acizi fosfinici:*



$$R_2PH + 2[O] \rightarrow R_2P(O)\,OH$$

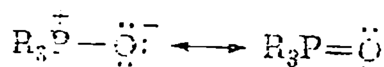
iar fosfinele primare, *acizi fosfonici* :



$$RPH_2 + 3[O] \rightarrow RPO(OH)_2$$

Se observă că în asemenea compuși, fosforul are gradul de oxidare cinci, explicat prin participarea unui orbital *d* și a zece electroni (decet) ai fosforului la formarea legăturilor.

Deși se consideră că în compușii fosforului cu grad de oxidare cinci, atomul de fosfor formează trei legături simple și o legătură dublă, măsurători de distanțe interatomice și determinări de momente electrice au dus la concluzia că legătura dublă ar avea în realitate caracter intermediar între legătură simplă și legătură dublă :



$$R_3\overset{+}{P}-\ddot{\underset{..}{O}}:^- \longleftrightarrow R_3P=\ddot{\underset{..}{O}}$$

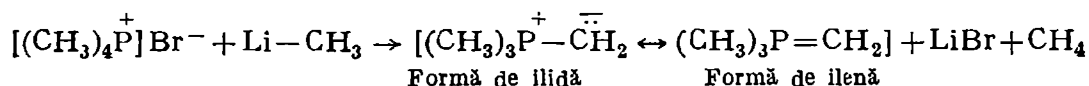
Dovada existenței unor compuși ai fosforului cu grad de oxidare cinci a fost adusă de *G. Wittig* (1949) prin sinteza *pentafenilfosforului*, din iodura de tetrafenilfosfoniu și fenil-litiu :



$$[(C_6H_5)_4\,P]\,J^- + LiC_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_5\,P + LiJ$$

Acest compus se topește la 124°C și are momentul electric nul; proprietățile sale confirmă existența unui decet de electroni, adică a legăturilor covalente dintre atomul de fosfor și grupele fenil.

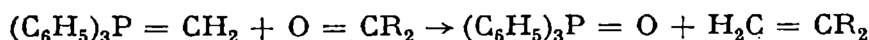
Dacă se tratează o sare cuaternară de fosfoniu cu un acceptor de electroni — de exemplu un compus organic al litiului — se obțin așa-numitele *fosfor-ilene*. Astfel, prin acțiunea metil-litiului asupra bromurii de tetrametilfosfoniu rezultă *trimetilfosfinmetilena*, o combinație care, prin deplasarea unui proton, poate exista în formele mezomere de *ilidă* și de *ilenă* :



$$[(CH_3)_4\overset{+}{P}]Br^- + Li-CH_3 \rightarrow [(CH_3)_3\overset{+}{P}-\overset{..-}{C}H_2 \leftrightarrow (CH_3)_3P=CH_2] + LiBr + CH_4$$

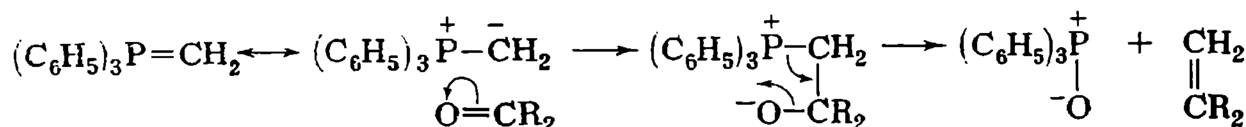
Formă de ilidă   Formă de ilenă

Fosfor-ilenele pot reacționa cu combinațiile carbonilice, prin înlocuirea grupei CH_2 cu atomul de oxigen :



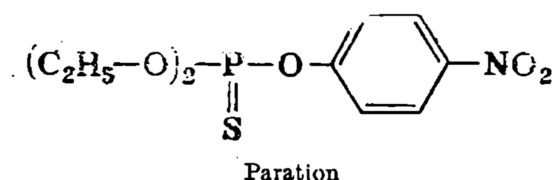
$$(C_6H_5)_3P = CH_2 + O = CR_2 \rightarrow (C_6H_5)_3P = O + H_2C = CR_2$$

mecanismul reacției fiind :

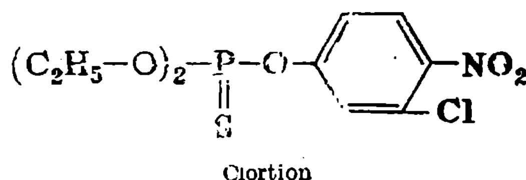


Această reacție a dobîndit importanță ca metodă de sinteză a alchenelor din fosfin-alchilene.

Unii esteri ai acidului fosforic sau ai acidului tiofosforic sînt importante insecticide, ca de exemplu esterul O,O-dietil-O-*p*-nitrofenilic al acidului tiofosforic (*paration*) sau esterul O,O-dietil-O-*m*-clor-*p*-nitrofenilic al acidului tiofosforic (*clortion*) :



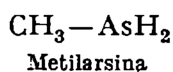
Paration



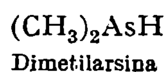
Clortion

COMBINAȚII ORGANICE ALE ARSENULUI

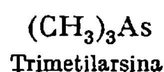
Arsenul este un element mai electropozitiv decît fosforul și azotul; ca urmare, hidrogenul arseniat este mai puțin stabil decît combinațiile similare ale fosforului și azotului, iar derivații lui nu mai manifestă caracter bazic, cu excepția bazelor cuaternare de arsoniu :



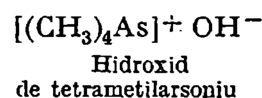
CH_3-AsH_2 Metilarsina



$(CH_3)_2AsH$ Dimetilarsina



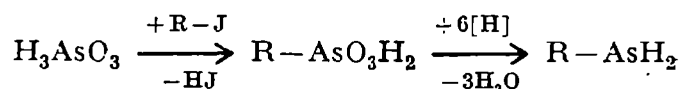
$(CH_3)_3As$ Trimetilarsina



$[(CH_3)_4As]^+ OH^-$ Hidroxid de tetrametilarsoniu

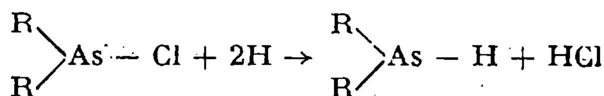
De aceea, arsinele primare, secundare și terțiare nu se obțin prin alchilarea hidrogenului arseniat.

Arsinele primare se pot obține prin reducerea acizilor alchil- (sau aril-) arsinici, rezultați prin alchilarea acidului arsenios :



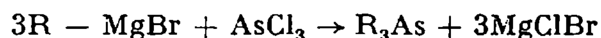
$$H_3AsO_3 \xrightarrow[-HJ]{+R-J} R-AsO_3H_2 \xrightarrow[-3H_2O]{+6[H]} R-AsH_2$$

Arsinele secundare rezultă prin reducerea clorurilor de dialchil- (sau diaril)-arsină :



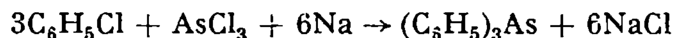
$$R_2As-Cl + 2H \rightarrow R_2As-H + HCl$$

Arsinele terțiare alifatice se pot forma din compuși organomagnezieni și triclorură de arsen :



$$3R - MgBr + AsCl_3 \rightarrow R_3As + 3MgClBr$$

cele aromatice rezultă prin acțiunea sodiului metalic asupra unui amestec de clorbenzen și triclorură de arsen :



$$3C_6H_5Cl + AsCl_3 + 6Na \rightarrow (C_6H_5)_3As + 6NaCl$$

Cu excepția metilarsinei, care este un gaz, arsinele sînt lichide volatile, insolubile în apă și toxice ; au miros de usturoi. Cu oxigenul din aer, aminele terțiare formează arsinoxizi, $(R)_3AsO$; cu halogenuri de alchil formează săruri cuaternare de arsoniu.

Dimetilarsinoxidul sau *oxidul de cacodil*, care se obține prin distilarea uscată a acetatului de potasiu cu trioxid de arsen :

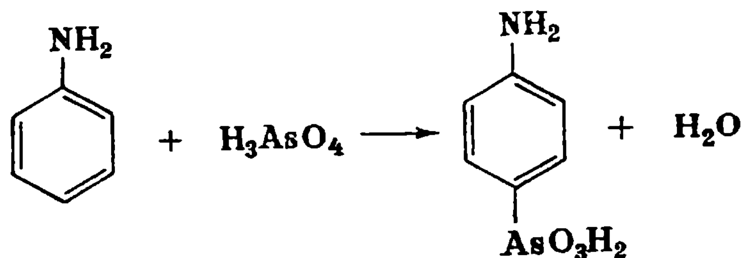


$$As_2O_3 + 4CH_3-COOK \rightarrow (CH_3)_2As-O-As(CH_3) + 2K_2CO_3 + 2CO_2$$

este cea mai veche combinație a arsenului cunoscută (*Cadet*, 1760). De la ea derivă *acidul cacodilic*, $(CH_3)_2AsOOH$, a cărui sare de sodiu este folosită în medicină contra anemiei. Prin acțiunea acidului clorhidric asupra oxidului de cacodil rezultă, o dată cu eliminarea de hidrogen, *clorura de cacodil*, adică *dimetilclorarsină*, $(CH_3)_2AsCl$.

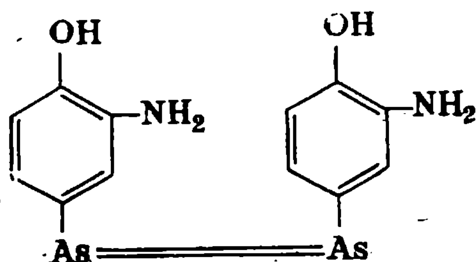
Difenilclorarsina, $(C_6H_5)_2AsCl$, și **difenilcianarsina**, $(C_6H_5)_2AsCN$, au acțiune iritantă asupra mucoaselor, din care cauză au servit în primul război mondial drept gaze de luptă (*Clark I* și *Clark II*).

Acidul *p*-aminofenilarsonic, cunoscut sub numele de *acid arsanilic*, rezultă prin încălzirea anilinei cu acid arsenic, la circa 200°C :



Sarea de sodiu a acestui acid, *atoxilul*, a fost folosită de *P. Koch* drept medicament contra bolii somnului. Acidul arsanilic este materia primă

pentru obținerea 3,3'-diamino-4,4'-dihidroxiarsenobenzenului (*P. Ehrlich*) :

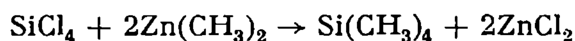


cunoscut sub numele de *salvarsan* ca medicament contra sifilisului incipient. O combinație a salvarsanului cu rongalita, $HOCH_2-SO_2Na$, este *neosalvarsanul* care, deși și el foarte oxidabil, este mai stabil decît salvarsanul.

COMBINAȚII ORGANICE ALE SILICIULUI

Deși omolog al carbonului, siliciul formează compuși organici diferiți ca proprietăți de cele ale carbonului.

Alchilsilanii sînt substanțe lichide, uleioase, care se pot obține prin :
— reacția dintre tetraclorură de siliciu și dialchil-zinc :



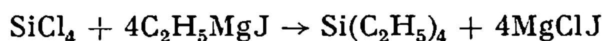
$$SiCl_4 + 2Zn(CH_3)_2 \rightarrow Si(CH_3)_4 + 2ZnCl_2$$

— încălzirea unui amestec de clorură de siliciu și halogenură de alchil cu sodiu :



$$SiCl_4 + 4C_2H_5Br + 8Na \rightarrow Si(C_2H_5)_4 + 4NaCl + 4NaBr$$

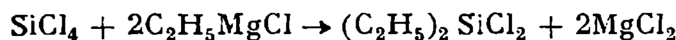
— acțiunea compușilor organo-magnezieni asupra clorurii de siliciu :



$$SiCl_4 + 4C_2H_5MgJ \rightarrow Si(C_2H_5)_4 + 4MgClJ$$

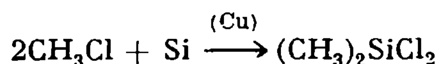
procedee aplicabile și pentru obținerea *arilsilanilor*.

Alchilhalogensilanii se pot sintetiza prin substituția parțială a atomilor de halogen din tetraclorură de siliciu, cu ajutorul compușilor Grignard :



$$SiCl_4 + 2C_2H_5MgCl \rightarrow (C_2H_5)_2SiCl_2 + 2MgCl_2$$

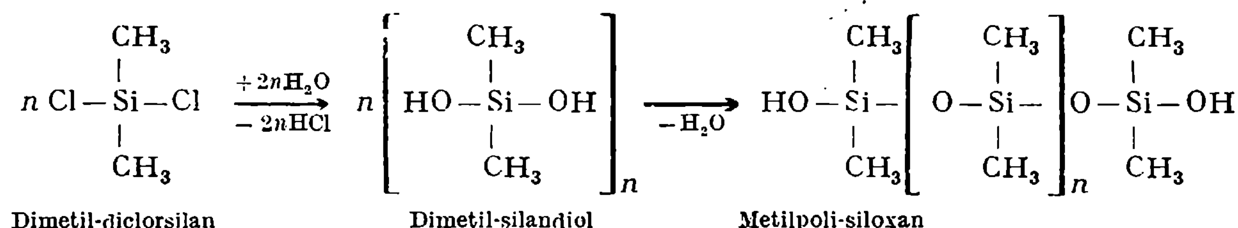
sau prin acțiunea clormetanului asupra siliciului, la circa 350°C, folosind catalizator de cupru :



$$2CH_3Cl + Si \xrightarrow{(Cu)} (CH_3)_2SiCl_2$$

(În acest din urmă caz rezultă un amestec de alchilhalogensilani ca produse secundare.)

Dimetildiclorsilanul hidrolizează cu apa trecînd în *dimetil silandiol* care, prin eliminare de apă, se condensează în produşi macromoleculari, *polisiloxani*, cunoscuţi sub numele de *siliconi* :



În mod similar, hidrolizează şi se condensează şi monoalchiltriclorsilanii, $RSiCl_3$; produsele obţinute sînt polimeri tridimensionali.

Siliconii manifestă proprietăţi speciale datorită structurii şi compoziţiei lor. Stabilitatea la căldură şi frig, proprietăţile electroizolante, rezistenţa chimică etc., sînt atribuite părţii anorganice din moleculă, asemănătoare cu SiO_2 ; proprietăţile de consistenţă vîscoasă sau plasticitatea, respectiv elasticitatea, cum şi proprietăţile hidrofobe sînt atribuite părţii organice a moleculei.

Siliconii se folosesc sub formă de uleiuri, răşini sau cauciuc.

COMBINAŢII ORGANO-METALICE.

Structură şi nomenclatură. Combinaţiile organo-metalice sînt combinaţii organice care conţin în moleculă un atom de metal legat direct de un atom de carbon. Ele nu trebuie deci confundate cu alte combinaţii organice în care atomul de metal este legat de un atom de oxigen, de exemplu ca în alcoxizi, unde metalul înlocuieşte atomul de hidrogen din grupa —OH, sau cu combinaţii în care atomul de metal este legat de un atom de azot etc. Asemenea combinaţii au în general proprietăţi de săruri, fiind deci cu totul deosebite de combinaţiile organo-metalice.

Dintre metalele care pot forma combinaţii organo-metalice se menţionează : metalele alcaline, alcalino-pămîntoase, magneziul, aluminiul, staniul, plumbul, cuprul, argintul, zincul, mercurul etc.

Dacă metalul este monovalent, radicalul organic şi atomul metalic se saturează reciproc. În acest caz se obţine o combinaţie organo-metalică de forma R—M, în care R reprezintă radicalul organic, iar M, atomul de metal; de exemplu CH_3—Na, *metilsodiu.*

Dacă metalul este bivalent sau polivalent se pot prezenta două cazuri:

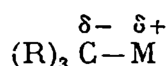
a) Atomul metalic este legat de doi radicali de hidrocarburi monovalenţi, în care caz se obţine o combinaţie organo-metalică simplă, de forma R—M—R; de exemplu CH_3—Zn—CH_3, *dimetilzinc.*

b) Atomul metalic este legat de un radical de hidrocarbură monovalent şi de un radical de acid anorganic monovalent, în care caz se obţine o combinaţie organo-metalică mixtă, de forma R—M—X, unde R reprezintă radicalul de hidrocarbură şi X, radicalul anorganic; de exemplu CH_3—Mg—J, *iodură de metilmagneziu.*

Proprietăţi. Combinaţiile organo-metalice fiind variate, au proprietăţi diferite. Multe din ele sînt lichide, uneori foarte volatile, de exemplu dimetilzincul, $(CH_3)_2Zn$, care fierbe la 46°C. Combinaţiile organo-metalice alcaline sînt solide şi deseori insolubile în dizolvanţii organici obişnuiţi.

Stabilitatea combinaţiilor organo-metalice este cu atît mai mare, cu cît radicalul organic este mai mare sau atomul de metal este mai greu. În general, însă, combinaţiile organo-metalice nu sînt stabile.

Reactivitatea deosebită a compuşilor organo-metalici se datoreşte polarităţii legăturii C—M. Întrucît metalele sînt mai pozitive decît carbonul, rezultă că — spre deosebire de alte legături atomice polare între carbon şi un heteroatom — la compuşii organo-metalici, carbonul reprezintă centrul anionic al legăturii polare:



$$(R)_3\overset{\delta-}{C}-\overset{\delta+}{M}$$

Legătura C—M are un caracter ionic cu atît mai accentuat cu cît metalul este mai electropozitiv. De aceea, compuşii organo-metalici ai metalelor din grupele principale ale sistemului periodic, la care electronegativitatea scade cu numărul atomic:



$$Li > Na > K > Rb > Cs$$



$$Be > Mg > Ca > Ba$$

au caracter ionic pronunţat, pe cînd compuşii organo-metalici ai metalelor de tranziţie, la care electronegativitatea creşte cu numărul atomic:



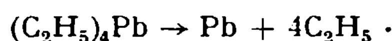
$$Zn < Cd < Hg$$

au caracter covalent din ce în ce mai pronunțat, compușii organici ai mercurului fiind practic covalenți. Caracter covalent pronunțat au și combinațiile organice ale plumbului(IV) și staniului(IV).

Natura legăturii C—M este influențată însă și de natura și de numărul de atomi (sau grupe de atomi) legați de atomul de carbon.

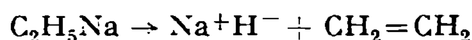
Cu cît legătura C—M este mai polară, cu atît combinația este mai reactivă. De aceea combinațiile cu metalele din grupa I principală din sistemul periodic sînt nestabile și reactive, pe cînd cele cu magneziu prezintă o stabilitate.

Descompunerea termică a combinațiilor organo-metalice cu caracter covalent mai accentuat se produce la temperaturi mai ridicate decît la cele cu caracter ionic. Astfel, pe cînd descompunerea tetraetil-plumbului se efectuează în fază gazoasă la 500—600°C, cu formare de radicali liberi $C_2H_5\cdot$:



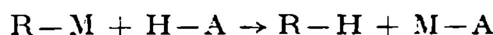
$$(C_2H_5)_4Pb \rightarrow Pb + 4C_2H_5\cdot$$

descompunerea combinației similare a sodiului se produce la circa 100°C, cu formare de etilenă :



$$C_2H_5Na \rightarrow Na^+H^- + CH_2{=}CH_2$$

Cu substanțe donoare de proton (acizi), combinațiile organo-metalice reacționează transformîndu-se într-o hidrocarbură :



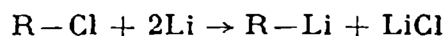
$$R-M + H-A \rightarrow R-H + M-A$$

Combinațiile organo-metalice cu caracter covalent pronunțat (de Hg, Pb, Sn) reacționează în modul acesta numai cu acizi tari, pe cînd celelalte (de Mg, Al, Zn etc.) reacționează și cu substanțe care posedă hidrogen slab acid, cum sînt apa, alcoolii, acizii carboxilici, amoniacul, aminele.

Combinațiile organo-metalice dau și alte reacții caracteristice (în special cu reactanți electrofili).

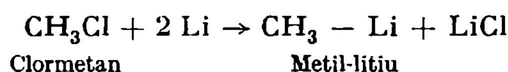
Prin faptul că pot ceda radicalul lor organic altor molecule, combinațiile organo-metalice sînt importanți agenți de sinteză.

Combinații organice ale metalelor alcaline. Dintre toate combinațiile organo-metalice cu metale alcaline, cele mai importante sînt *combinațiile cu litiu*, introduse în chimia organică de *K. Ziegler* (1930). Ele se obțin prin acțiunea litiului metalic asupra unei halogenuri de alchil sau aril, în mediu de dizolvant indiferent (de exemplu eter sau benzen) :



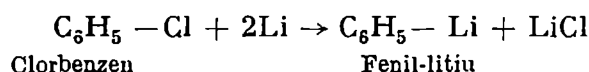
$$R-Cl + 2Li \rightarrow R-Li + LiCl$$

De exemplu :



$$CH_3Cl + 2\,Li \rightarrow CH_3 - Li + LiCl$$

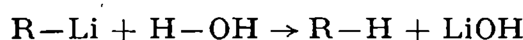
Clormetan Metil-litiu



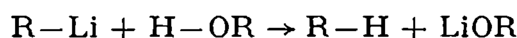
$$C_6H_5 - Cl + 2Li \rightarrow C_6H_5 - Li + LiCl$$

Clorbenzen Fenil-litiu

Combinațiile organice ale litiului se aprind în contact cu aerul și reacționează energic cu apa, alcooli etc., respectiv cu compuși care pot ceda hidrogenul ca proton :



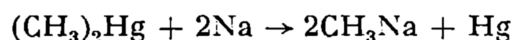
$$R-Li + H-OH \rightarrow R-H + LiOH$$



$$R-Li + H-OR \rightarrow R-H + LiOR$$

Datorită reactivității lor sînt folosiți deseori pentru introducerea unui radical (alchil sau aril) în molecula unor compuși organici.

Alchilii de sodiu (sau *de potasiu*) se obțin din dialchili de mercur și sodiu metalic (sau potasiu), în absență de aer sau umiditate, ca de exemplu :



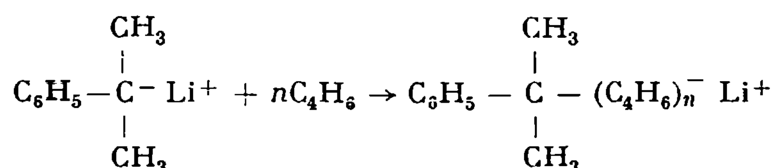
$$(CH_3)_2Hg + 2Na \rightarrow 2CH_3Na + Hg$$

Arilii de sodiu (sau potasiu) se obțin direct prin acțiunea metalului asupra unei halogenuri de aril, în mediu de dizolvant indiferent.

Alchilii de sodiu (sau potasiu), ca de exemplu metilsodiu sau etilsodiu, sînt substanțe solide pulverulente și incolore, care se aprind spontan în contact cu aerul. Prin încălzire se descompun fără topire.

Arilii de sodiu, ca de exemplu, fenilmetanii sodați au culoarea roșie intensă și sînt mai puțin reactivi decît alcanii sodați.

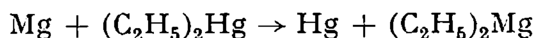
Unii compuși organici ai metalelor alcaline (Li, Na, K) pot fi folosiți drept catalizatori la polimerizarea alchenelor. Aceasta se datorește proprietății lor de a se adiționa la alchene, dînd produse de adiție, care la rîndul lor se pot adiționa la alte molecule de alchenă, adiția putînd continua pînă la formarea unor compuși macromoleculari. Astfel, de exemplu, 2-fenilizopropil-litiu poate iniția polimerizarea butadienei după un mecanism de polimerizare anionică :



$$C_6H_5-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{}^{-}\,Li^{+} + nC_4H_6 \rightarrow C_6H_5 - \overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - (C_4H_6)_n^{-}\,Li^{+}$$

Tot așa, butil-litiu poate iniția polimerizarea stereospecifică a butadienei și a izoprenului cu formare de *cis*-cauciuc.

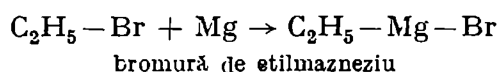
Combinații organice ale magneziului. Combinațiile organo-magneziene simetrice, MgR_2, se obțin prin reacția dintre magneziu și derivatul organo-mercuric corespunzător :



Sînt substanțe solide care se aprind la aer și reacționează violent cu apa. Ele nu se folosesc ca agenți de sinteză.

Importanță deosebită prezintă combinațiile organo-magneziene mixte. Tratînd cu magneziu o halogenură organică (bromură sau iodură de alchil), în mediu de eter anhidru, se produce o reacție foarte energică și rezultă o halogenură de alchil-magneziu.

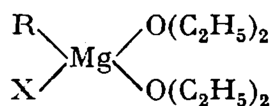
De exemplu :



Soluția obținută conține combinația organo-magneziană și este cunoscută sub numele de *reactivul lui Grignard*, după numele descoperitorului ei.

Compoziția acestui reactiv a fost mult discutată. De obicei, ea este formulată ca o combinație organo-magneziană mixtă, RMX, (în care X reprezintă un atom de halogen).

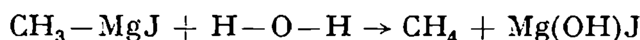
Dizolvantul (eterul etilic) intervine în reacție în sensul că formează cu derivatul organo-metalic combinații moleculare, *eterați* (asemănători hidraților sărurilor minerale) :



Eterul poate fi îndepărtat prin distilarea produsului în vid, la 100°C. În locul eterului se pot folosi și alți dizolvanți polari, dar indiferenți, de exemplu amine terțiare.

Proprietățile reactivului lui Grignard variază foarte puțin cu natura halogenului ; în schimb sînt influențate de natura radicalului R.

Combinațiile organo-magneziene sînt foarte reactive. Ele reacționează energic cu *apa*, formînd hidrocarbura corespunzătoare. Astfel, din iodura de metilmagneziu se formează metan :



Din această cauză, combinațiile organo-magneziene trebuie păstrate la adăpost de umiditate.

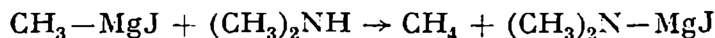
Combinațiile organo-magneziene reacționează cu combinațiile organice ce conțin un atom de hidrogen activ care poate fi cedat ca proton (respectiv pe care îl înlocuiesc cu grupa MgX). Astfel, ele pot reacționa:

— cu *alcooli, fenoli, acizi* etc:



$$CH_3-MgJ + C_2H_5-OH \rightarrow CH_4 + C_2H_5O-MgJ$$

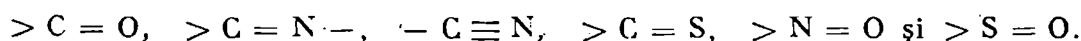
— cu *amoniac, amine primare și secundare*:



$$CH_3-MgJ + (CH_3)_2NH \rightarrow CH_4 + (CH_3)_2N-MgJ$$

Se observă că folosindu-se iodura de metilmagneziu, se obține un mol de metan pentru fiecare atom de hidrogen slab acid („activ") din alcooli, fenoli, amine. De aceea, determinîndu-se metanul cantitativ după o metodă gazvolumetrică (*Zerevitinov*), se poate afla numărul de grupe —OH sau amino din molecula substanței care a reacționat.

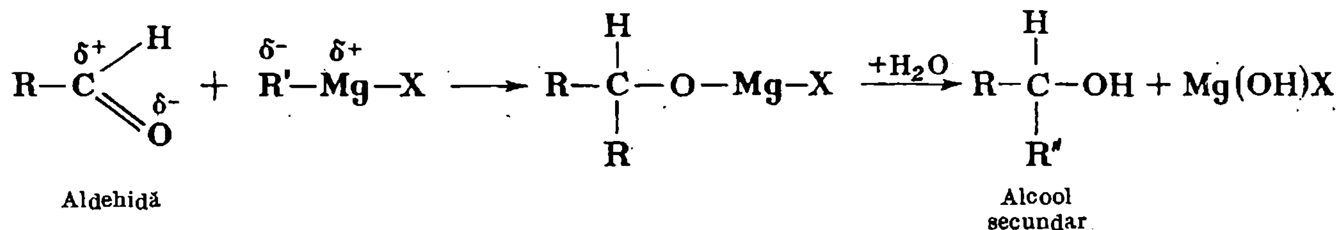
Combinațiile organo-magneziene manifestă proprietatea de a se *adiționa* la sisteme nesaturate polare, ca de exemplu:

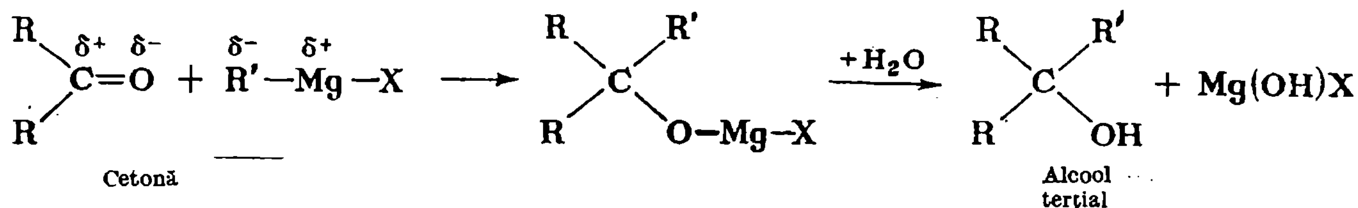


$$>C=O,\quad >C=N-,\quad -C\equiv N,\quad >C=S,\quad >N=O \text{ și } >S=O.$$

În asemenea reacții, restul MgX se adiționează la elementul mai electronegativ, iar radicalul alchil (sau aril) la atomul cu electronegativitate mai redusă. La hidroliza unor asemenea combinații de adiție, restul MgX este înlocuit cu un hidrogen.

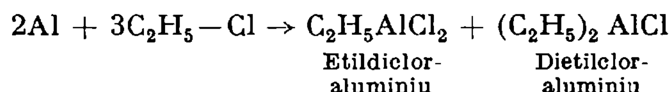
Astfel, în cazul legăturii duble, >C=O, radicalul alchil se adiționează la atomul de carbon, iar restul moleculei se adiționează la atomul de oxigen:





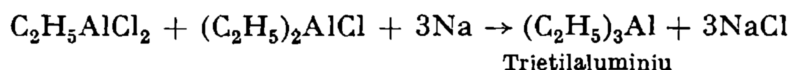
(Uneori au loc și reacții secundare.)

Combinații organice ale aluminului. Alchilii de aluminiu se pot obține pe diferite căi. Astfel, prin acțiunea aluminiului metalic asupra unei halogenuri de alchil se obține un amestec de combinații organo--metalice mixte:



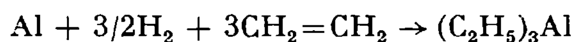
$$2Al + 3C_2H_5-Cl \rightarrow \underset{\text{Etildiclor-aluminiu}}{C_2H_5AlCl_2} + \underset{\text{Dietilclor-aluminiu}}{(C_2H_5)_2AlCl}$$

care, prin încălzire cu sodiu sau magneziu trece în trialchilaluminiu:



$$C_2H_5AlCl_2 + (C_2H_5)_2AlCl + 3Na \rightarrow \underset{\text{Trietilaluminiu}}{(C_2H_5)_3Al} + 3NaCl$$

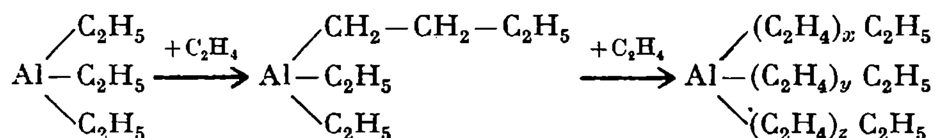
Trialchilii de aluminiu se pot obține și prin acțiunea aluminiului și hidrogenului asupra unei alchene, de exemplu etilena, la presiune și la circa 120°C (*K. Ziegler*, 1956):



$$Al + 3/2H_2 + 3CH_2=CH_2 \rightarrow (C_2H_5)_3Al$$

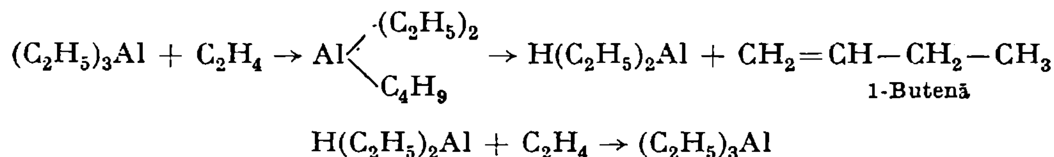
Trimetil- și trietilaluminiu sînt lichide incolore, care se aprind ușor în contact cu aerul. În stare lichidă se găsesc sub formă de dimeri; în stare de vapori există un echilibru între monomer și dimer.

Trietilaluminiul poate reacționa cu etilena în mai multe moduri. Pe la 100—120°C și circa 200 at rezultă un amestec de diferite combinații de trialchilaluminiu:



care prin hidroliză dă un amestec de *n*-alcani cu mase moleculare medii de 5 000 și număr par de atomi de carbon.

Peste 200°C și la circa 200 at polimerizarea etilenei cu trialchil--aluminiu duce la 1-alchene (funcție de condiții de lucru, dimeri sau polimeri):



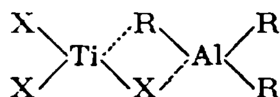
$$(C_2H_5)_3Al + C_2H_4 \rightarrow Al\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\ C_4H_9\end{matrix} \rightarrow H(C_2H_5)_2Al + \underset{\text{1-Butenă}}{CH_2=CH-CH_2-CH_3}$$

$$H(C_2H_5)_2Al + C_2H_4 \rightarrow (C_2H_5)_3Al$$

(Trialchilul de aluminiu regenerîndu-se, are rol de catalizator.)

Un amestec de trietilaluminiu și tetraclorură de titan formează un sistem deosebit de eficace pentru polimerizarea etilenei (*K. Ziegler*), la compuși macromoleculari cu mase moleculare de cîteva sute de mii. În acest sistem, Ti^{4+} este trecut într-o treaptă inferioară de oxidare.

Se consideră că între alchilul de aluminiu şi halogenura de titan se formează complecşi de coordinare de structura:

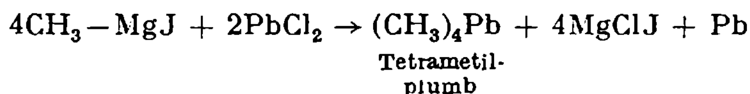


După *G. Natta*, aceşti complecşi, adsorbiţi pe suprafaţa cristalină a halogenurii metalului de tranziţie, determină polimerizarea α-alchenelor, ca de exemplu polimerizarea propenei.

Catalizatorii Ziegler-Natta se pot obţine şi din alţi compuşi. Asemenea complecşi bimetalici rezultă în general din reacţia dintre: a) compuşi ai metalelor de tranziţie din grupele IV—VIII din sistemul periodic (denumiţi *catalizatori*) şi b) compuşi de tipul hidrurilor, alchililor şi arililor de metale, capabili să formeze ioni de hidrură sau carbanioni (denumiţi *cocatalizatori*).

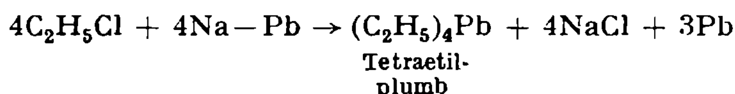
Metalele de tranziţie avînd orbitali *d* liberi, la grade inferioare de oxidare pot forma legături coordinative cu alchilii metalici. În modul acesta apar legături carbon-metal polare, care conferă radicalului organic caracter de carbanion.

Combinaţii organice ale plumbului. Deşi plumbul este bivalent în combinaţii anorganice, el este aproape totdeauna tetravalent în combinaţii organice. Combinaţiile organo-plumbice se pot obţine fie prin reacţia dintre clorura de plumb(II) şi o combinaţie organo-magneziană:



$$4CH_3-MgJ + 2PbCl_2 \rightarrow \underset{\text{Tetrametil-plumb}}{(CH_3)_4Pb} + 4MgClJ + Pb$$

fie prin acţiunea unui aliaj de plumb-sodiu asupra unei halogenuri organice:

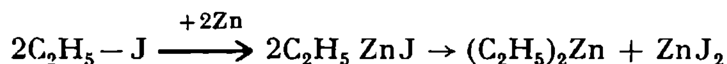


$$4C_2H_5Cl + 4Na-Pb \rightarrow \underset{\text{Tetraetil-plumb}}{(C_2H_5)_4Pb} + 4NaCl + 3Pb$$

Cea mai importantă combinaţie organo-plumbică este tetraetilplumbul, un lichid incolor, cu punct de fierbere la circa 200°C şi cu miros neplăcut, care este insolubil în apă, dar se dizolvă bine în dizolvanţi organici; este foarte toxic. La lumină şi temperatură mai ridicată se descompune. Tetraetilplumbul are o reactivitate mică.

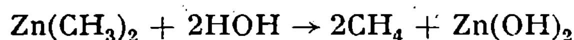
Întrebuinţarea lui principală este ca adaos în benzinele pentru motoare, cărora le îmbunătăţeşte calitatea (fiind un bun antidetonant).

Combinaţii organice ale zincului. Acestea sînt primele combinaţii organo-metalice descoperite (*Frankland*, 1849). Ele se obţin prin încălzirea cu zinc a derivaţilor ioduraţi ai hidrocarburilor. Astfel, tratînd o soluţie de iodetan cu strujitură de zinc, rezultă (în prima etapă) o combinaţie organo-metalică mixtă, şi anume iodura de etilzinc, C_2H_5ZnJ, care apoi (în a doua etapă), prin distilare, trece în dietilzinc şi iodură de zinc:



$$2C_2H_5-J \xrightarrow{+2Zn} 2C_2H_5ZnJ \rightarrow (C_2H_5)_2Zn + ZnJ_2$$

Combinațiile organo-zincice sînt lichide incolore, cu miros neplăcut; ele fumegă la aer și se aprind cu ușurință, mai ales termenii inferiori. Din această cauză, manipularea lor trebuie făcută în curent de bioxid de carbon sau de alt gaz inert. În contact cu apa se formează imediat hidrocarbura de la care derivă combinația organo-zincică și hidroxid de zinc:



$$Zn(CH_3)_2 + 2HOH \rightarrow 2CH_4 + Zn(OH)_2$$

Reacțiile combinațiilor organo-zincice se aseamănă cu acelea ale combinațiilor organo-magneziene; în sinteze au fost înlocuite de acestea din urmă (deoarece acestea se manipulează ușor și fără pericol de aprindere).

PARTEA A PATRA

COMBINAȚII ORGANICE CU GRUPE FUNCȚIONALE DIFERITE (FUNCȚIUNI MIXTE)

În clasificarea substanțelor organice după funcțiuni s-au deosebit: substanțe cu funcțiuni simple, substanțe cu funcțiuni multiple și substanțe cu funcțiuni mixte.

La substanțele cu funcțiuni simple, ale căror molecule conțin o singură grupă funcțională legată de scheletul de atomi de carbon, se întîlnesc proprietăți funcționale în forma tipică.

La substanțele cu funcțiuni multiple, ale căror molecule conțin mai multe grupe funcționale identice legate de scheletul de atomi de carbon, proprietățile sînt modificate față de cele ale substanțelor respective cu o singură grupă funcțională, și anume modificările sînt cu atît mai accentuate, cu cît grupele funcționale se găsesc mai apropiate.

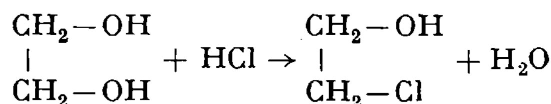
La substanțele cu funcțiuni mixte, ale căror molecule conțin grupe funcționale diferite legate de scheletul de atomi de carbon, influența reciprocă a acestor grupe funcționale conduce la proprietăți noi, deosebite

COMBINAȚII HALOGENO-HIDROXILICE (HALOGENO-ALCOOLI ȘI HALOGENO-FENOLI)

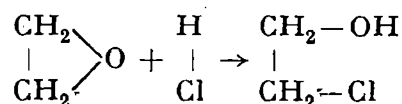
Combinațiile halogeno-hidroxilice se împart în două mari categorii, și anume în *halogeno-alcooli* și *halogeno-fenoli*.

1,2-Halogeno-alcoolii, numiți și *halohidrine*, conțin în moleculă atît atomi de halogen, cît și grupe funcționale —OH alcoolice.

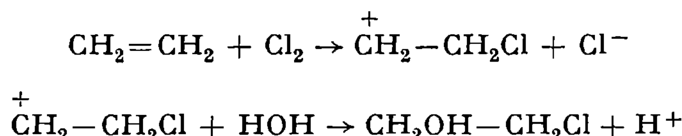
Halohidrinele se pot obține *din hidracizi halogenați și alcooli polihidroxilici*. Astfel, din glicol și acid clorhidric se obține etilenclorhidrină:



Clorhidrinele se mai pot obține din *etilenoxizi și acid clorhidric*; ca de exemplu:

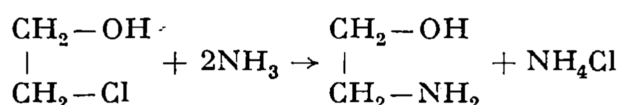


Reacţia dintre alchene şi un halogen, în prezenţa unui exces de apă, este o altă metodă de preparare a halohidrinelor :

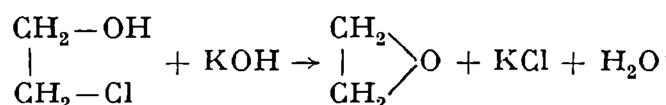


Halohidrinele sînt substanţe lichide, solubile în apă. Atît grupa —OH, cît şi atomul de halogen, au reactivitatea lor specifică.

Cel mai important halogeno-alcool este *etilenclorhidrina*, care se foloseşte la prepararea unei serii întregi de produse organice. Astfel, cu amoniacul formează un amino-alcool, *colamina* :



Prin tratare cu un hidroxid alcalin trece în *etilenoxid* :



Această reacţie este caracteristică halohidrinelor cu grupele funcţionale învecinate.

Halogeno-fenolii conţin în moleculă atît grupa funcţională —OH fenolică, cît şi atomi de halogeni. Ei se pot obţine prin halogenarea fenolilor. Astfel, prin clorurarea directă a fenolului se obţine întîi un amestec de *o*- şi *p*-clorfenol, iar cu un exces de clor rezultă 2,4-diclorfenol şi apoi 2,4,6-triclorfenol.

La fel se comportă fenolul la bromurare ; iodurarea se efectuează în soluţie alcalină.

Halogeno-fenolii sînt substanţe cu caracter acid mai pronunţat decît fenolii ; astfel, ei pot descompune carbonatul de sodiu. (Aciditatea mai accentuată se datoreşte atomilor de halogen în poziţie *orto* şi *para* faţă de hidroxil.)

Prin topire cu hidroxizii alcalini halogeno-fenolii trec în fenoli dihidroxilici.

Fenolii halogenaţi au proprietăţi antiseptice superioare fenolilor nehalogenaţi.

COMBINAŢII HALOGENO-CARBONILICE (HALOGENO-ALDEHIDE ŞI HALOGENO-CETONE)

Combinaţiile halogeno-carbonilice se împart de asemenea în două categorii, după natura grupei funcţionale carbonil, şi anume în : *halogeno-aldehide* şi *halogeno-cetone*.

Combinațiile halogeno-carbonilice se pot obține prin halogenare directă. Astfel, prin clorurarea acetonei rezultă cloracetona:

$$CH_3-CO-CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3-CO-CH_2Cl + HCl$$

Atomul de halogen se substituie în poziția α față de grupa $>CO$. Folosind un exces de halogen, se obțin derivați polihalogenați.

Aldehidele reacționează mai energic decît cetonele.

Uneori, în loc de aldehide, se pot halogena alcooli primari. De exemplu, prin clorurarea etanolului rezultă aldehida tricloracetică sau cloralul (*Liebig*). În prima etapă, alcoolul se dehidrogenează și trece în aldehidă, care apoi, cu un exces de alcool, formează semiacetalul (și acetalul). Acesta se supune clorurării (cu un exces de clor); semiacetalul clorurat rezultat, tratat cu acid sulfuric concentrat, trece în cloral, CCl_3-CHO;

$$C_2H_5-OH \xrightarrow[-2H]{} CH_3-CHO \xrightarrow{+C_2H_5-OH} CH_3-CH\begin{matrix} OH \\ OC_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2}$$

$$\rightarrow CH_2Cl-CH\begin{matrix} OH \\ OC_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CHCl_2-CH\begin{matrix} OH \\ OC_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CCl_3-CH\begin{matrix} OH \\ OC_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow{+H_2SO_4} CCl_3-CHO+C_2H_5OH$$

Pentru obținerea halogeno-cetonelor aromatice se aplică metoda Friedel-Crafts. De exemplu, cloracetofenona se poate obține prin reacția dintre benzen și clorura acidului cloracetic, în prezență de clorură de aluminiu:

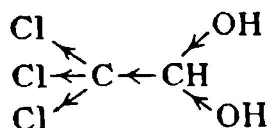
$$CH_2Cl-COCl + C_6H_6 \xrightarrow{(AlCl_3)} CH_2Cl-CO-C_6H_5 + HCl$$

Combinațiile halogeno-carbonilice sînt substanțe lichide sau solide, cu acțiune iritantă asupra mucoaselor organismului animal. (Bromacetofenona și cloracetofenona au fost folosite drept gaze de luptă.) Ele prezintă atît reacțiile caracteristice ale combinațiilor halogenate, cît și ale combinațiilor carbonilice.

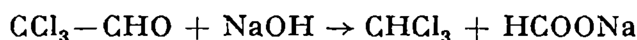
Aldehida tricloracetică, CCl_3-CHO, sau *cloralul*, este cel mai important compus halogeno-carbonilic. Industrial, se prepară prin clorurarea directă a etanolului.

Cloralul este un lichid uleios, care fierbe la 97°C. Are un miros pătrunzător. Sub acțiunea unor cantități mici de acid sulfuric, trimetilamină sau clorură de aluminiu se polimerizează trecînd într-un polimer solid, *metacloralul*.

Cloralul este mai reactiv decît acetaldehida, datorită existenței în moleculă a atomilor de clor, electronegativi (efect $-I$). Cu apa reacționează cu ușurință, trecînd în *hidrat de cloral*, $CCl_3-CH(OH)_2$, o substanță cristalină, stabilă, deși în moleculă există două grupe $-OH$ legate de același atom de carbon:



Cu hidroxizi alcalini, cloralul reacționează chiar la rece, formînd cloroform și formiat alcalin:



$$CCl_3-CHO + NaOH \rightarrow CHCl_3 + HCOONa$$

Ca orice aldehidă, reduce soluția amoniacală de azotat de argint. Cloralul are acțiune hipnotică. Folosește ca medicament, la fabricarea cloroformului, a insecticidului D.D.T. etc.

COMBINAȚII HALOGENO-CARBOXILICE (HALOGENO-ACIZI)

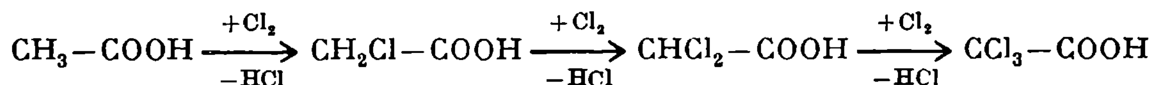
Structură. Halogeno-acizii sînt acizi organici în care unul sau mai mulți atomi de hidrogen din moleculă sînt înlocuiți cu atomi de halogeni. Locul atomului de carbon la care s-a produs substituția se notează cu α, β, γ..., începînd de la atomul de carbon legat de grupa carboxil.

Cei mai simpli halogeno-acizi alifatici sînt derivați clorurați ai acidului acetic, respectiv *acidul monocloracetic*, $CH_2Cl-COOH$, *acidul dicloracetic*, $CHCl_2-COOH$, și *acidul tricloracetic*, CCl_3-COOH.

De la acidul propionic pot rezulta doi derivați monoclorurați: acidul α-clorpropionic, $CH_3-CHCl-COOH$, și acidul β-clorpropionic, CH_2Cl-CH_2-COOH.

Metode de preparare. Halogeno-acizii se pot prepara prin mai multe metode:

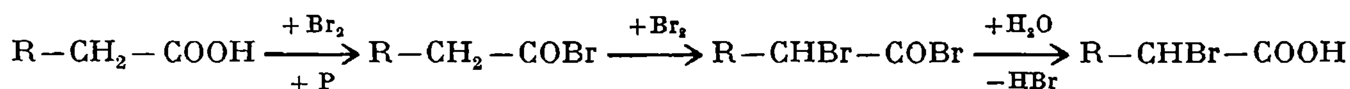
1. *Halogenarea directă* a acizilor respectivi este o reacție care decurge mai greu; ea se accelerează prin iradiere cu lumină, încălzire sau în prezența unor catalizatori:



$$CH_3-COOH \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CH_2Cl-COOH \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CHCl_2-COOH \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CCl_3-COOH$$

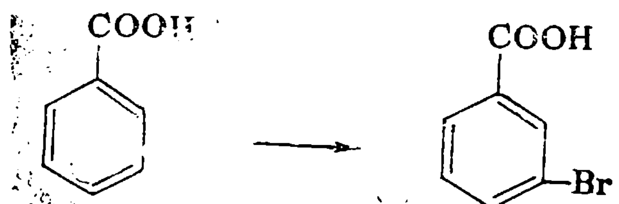
La acizii alifatici omologi acidului acetic, prin halogenare directă se obține un amestec de acizi halogenați.

Pentru prepararea acizilor α-halogenați se preferă să se halogeneze bromura sau clorura acidului respectiv. Pentru aceasta se tratează, de exemplu, acidul cu un amestec de brom și fosfor roșu; se formează tribromura de fosfor, care reacționează cu acidul și îl transformă în bromura acidului. Aceasta este apoi bromurată în poziția α, iar bromura acidului bromurat este hidrolizată:



$$R-CH_2-COOH \xrightarrow[+P]{+Br_2} R-CH_2-COBr \xrightarrow{+Br_2} R-CHBr-COBr \xrightarrow[-HBr]{+H_2O} R-CHBr-COOH$$

Această metodă de preparare se poate aplica și în seria aromatică; de exemplu, prin bromurarea acidului benzoic se obține acidul *m*-brombenzoic:



Reacția se produce la temperaturi înalte și catalitic, din cauza grupei —COOH, care îngreuiază substituția în nucleu.

Acizii *o*- și *p*-brombenzoici se obțin prin clorurarea toluenului urmată de oxidarea (cu permanganat de potasiu sau alți oxidanți) a clortoluenilor respectivi.

2. *Adiția acizilor halogenați la acizi α, β-nesaturați* este o metodă pentru prepararea β-halogeno-acizilor. De exemplu, prin adiția acidului bromhidric la acid acrilic se obține acid β-brompropionic:



$$CH_2=CH-COOH + HBr \rightarrow CH_2Br-CH_2-COOH$$

3. *Prin adiția halogenilor la acizi nesaturați* rezultă acizi dihalogenați.

Proprietăți. Halogeno-acizii sînt de obicei substanțe cristaline; unii dintre ei sînt solubili în apă. Ei dau reacțiile caracteristice acizilor organici, adică pot fi transformați în halogenuri de acizi, săruri, esteri, anhidride, amide etc.

Proprietățile acide ale halogeno-acizilor sînt mai accentuate decît la acizii carboxilici corespunzători; prezența atomului de halogen mărește constanta de aciditate. Această acțiune descrește de la combinațiile cu fluor la cele cu iod. De asemenea, și poziția halogenului influențează proprietățile acide ale halogeno-acidului. Acizii cu halogenul în poziția α sînt mai tari decît cei care au halogenul în poziția β, care, la rîndul lor, sînt mai tari decît cei cu halogenul în poziția γ (tabela 21).

Creşterea caracterului acid prin introducerea atomilor de halogen în molecula unui acid carboxilic se interpretează prin structura electronică a acidului. Legătura puternic polară dintre atomul de halogen şi atomul de carbon polarizează legăturile următoare din catenă. De exemplu, în cazul acidului cloracetic:

$$Cl \leftarrow CH_2 \leftarrow \underset{\overset{\|}{O}}{C} \leftarrow O \leftarrow H$$

Din cauza acestui efect inductiv, legătura între atomul de oxigen al carboxilului şi proton slăbeşte şi acesta se poate desprinde cu mai multă uşurinţă decît la acizii carboxilici nehalogenaţi corespunzători.

Cu cît atomul de halogen se găseşte mai departe de grupa carboxil, cu atît efectul în lungul lanţului de legături între atomi slăbeşte; acidul respectiv este un acid mai slab.

Tabela 21

Constantele de aciditate ale unor halogeno-acizi

Acidul	Constanta de aciditate
Acid acetic	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Acid cloracetic	$154 \cdot 10^{-5}$
Acid dicloracetic	$5\,100 \cdot 10^{-5}$
Acid tricloracetic	$120\,000 \cdot 10^{-5}$
Acid fluoracetic	$217 \cdot 10^{-5}$
Acid bromacetic	$137 \cdot 10^{-5}$
Acid iodacetic	$75 \cdot 10^{-5}$
Acid butiric	$1{,}50 \cdot 10^{-5}$
Acid α-clorbutiric	$139 \cdot 10^{-5}$
Acid β-clorbutiric	$8{,}9 \cdot 10^{-5}$
Acid γ-clorbutiric	$3{,}0 \cdot 10^{-5}$

Cu cît există mai mulţi atomi de halogen în moleculă, cu atît efectul inductiv este mai intens. De aceea, acidul tricloracetic este mai tare decît acidul dicloracetic, respectiv decît acidul monocloracetic (tabela 21).

În afară de influenţa halogenului asupra grupei carboxil, se poate constata şi o influenţă a grupei carboxil asupra halogenului.

Prin fierbere cu apă sau alcalii, acizii α-halogenaţi trec în α-hidroxi-acizi. De exemplu:

$$\underset{\text{Acid } \alpha\text{-clorpropionic}}{CH_3-CHCl-COOH} + H_2O \xrightarrow[-HCl]{} \underset{\text{Acid lactic}}{CH_3-CHOH-COOH}$$

Acizii β-halogenaţi, în aceleaşi condiţii, trec parţial în hidroxizi-acizi, parţial în acizi nesaturaţi. De exemplu:

$$\underset{\text{Acid } \beta\text{-bromobutiric}}{CH_3-CHBr-CH_2-COOH} \rightarrow \underset{\text{Acid } \beta\text{-hidroxibutiric}}{CH_3-CHOH-CH_2-COOH} + \underset{\text{Acid crotonic}}{CH_3-CH=CH-COOH}$$

Acizii γ-halogenaţi trec în combinaţii ciclice, numite γ*-lactone*:

$$\underset{\text{Acid } \gamma\text{-brombutiric}}{BrCH_2-CH_2-CH_2-COOH} \rightarrow \underset{\text{Acid } \gamma\text{-hidroxibutiric}}{HOCH_2-CH_2-CH_2-COOH} \rightarrow \underset{\gamma\text{-Butirolactonă}}{\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ O \text{———} CO \end{matrix}}$$

Cu *amoniacul*, halogeno-acizii dau amino-acizi.

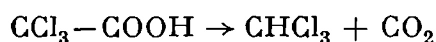
În acizii halogenaţi aromatici, atomii de halogen sînt mai puţin reactivi.

HALOGENO-ACIZI MAI IMPORTANŢI

Acidul monocloracetic, $CH_2Cl-COOH$, se obţine prin clorurarea directă a acidului acetic, în prezenţă de fosfor sau iod (care au rol de transportor de clor). Industrial, se prepară din tricloretilenă.

Acidul monocloracetic este o substanţă cristalină, incoloră, cu punct de topire 61,5°C. Este un produs important, atît pentru sinteza indigoului cît şi a unor medicamente şi erbicide.

Acidul tricloracetic, CCl_3-COOH, se prearǎ prin oxidarea cloralului. Este o substanţă cristalină, cu punct de topire 58°C. Este foarte puţin stabil; prin fierbere, cu apă se descompune în cloroform şi bioxid de carbon:



$$CCl_3-COOH \rightarrow CHCl_3 + CO_2$$

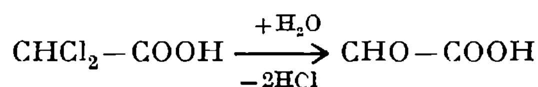
Se foloseşte în sinteze organice şi în medicină.

ACIZI ALDEHIDICI ŞI ACIZI CETONICI

Acizii aldehidici şi acizii cetonici sînt compuşi ce conţin în moleculă atît grupa $>C=O$, cît şi grupa $-COOH$. După poziţia grupei carbonil faţă de grupa carboxil se deosebesc: acizii α-carbonilici, acizii β-carbonilici, acizii γ-carbonilici etc.

Acizi α-carbonilici. Dintre aceştia există un singur acid α-aldehidic şi mai mulţi acizi α-cetonici.

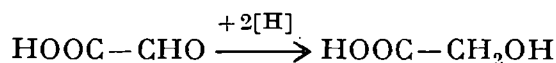
Acidul etanal-oic, $HOOC-CHO$, numit *acid glioxilic*, singurul acid α-aldehidic, se găseşte răspîndit în natură în fructe necoapte. Se prepară prin reducerea acidului oxalic pe cale electrochimică sau prin oxidarea glicolului, acidului glicolic sau etanolului cu acid azotic. De asemenea se poate obţine prin acţiunea apei asupra acidului dicloracetic sau dibromacetic:



$$CHCl_2-COOH \xrightarrow[-2HCl]{+H_2O} CHO-COOH$$

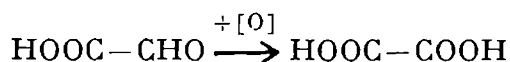
Acidul glioxilic conţine totdeauna şi o moleculă de apă, din care cauză i se atribuie structura unei dihidroxi-acid, $CH(OH)_2-COOH$.

Acidul glioxilic dă toate reacţiile caracteristice atît ale grupei carboxil, cît şi ale grupei carbonil. Astfel, ca orice aldehidă, se poate reduce; el trece într-un hidroxi-acid, şi anume în *acidul glicolic*:



$$HOOC-CHO \xrightarrow{+2[H]} HOOC-CH_2OH$$

Prin oxidare se transformă într-un acid dicarboxilic, şi anume în *acid oxalic*:



$$HOOC-CHO \xrightarrow{+[O]} HOOC-COOH$$

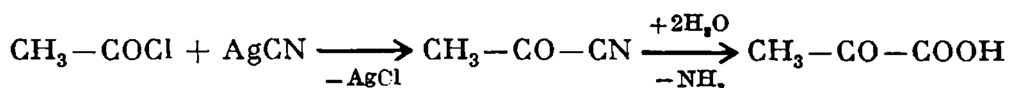
Prin tratarea cu un hidroxid alcalin la rece (sau numai prin fierbere cu apă) a acidului glioxilic se formează concomitent acid glicolic şi acid oxalic (*reacţia Canizzaro*) :



$$2HOOC-CHO + H_2O \rightarrow HOOC-CH_2OH + HOOC-COOH$$

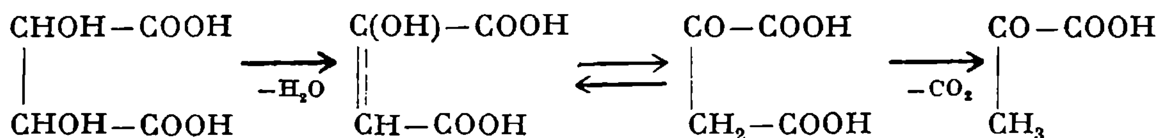
Acidul propanon-oic, $CH_3-CO-COOH$, numit şi *acid piruvic*, este cel mai simplu şi cel mai important acid α-cetonic din seria alifatică. Se prepară prin oxidarea hidroxi-acidului corespunzător, anume a acidului lactic, $CH_3-CHOH-COOH$. Aceasta este o metodă generală de preparare a acizilor α-cetonici.

O altă metodă de preparare a acidului piruvic este tratarea clorurii de acetil cu cianură de argint; rezultă nitrilul acidului piruvic, care apoi se hidrolizează :



$$CH_3-COCl + AgCN \xrightarrow[-AgCl]{} CH_3-CO-CN \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O} CH_3-CO-COOH$$

De asemenea, acidul piruvic se mai poate obţine prin încălzirea acidului tartric, $HOOC-CHOH-CHOH-COOH$, cu deshidratanţi (de exemplu cu sulfat acid de potasiu) :

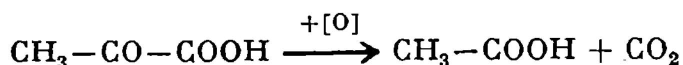


$$\begin{matrix} CHOH-COOH \\ | \\ CHOH-COOH \end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{} \begin{matrix} C(OH)-COOH \\ \| \\ CH-COOH \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} CO-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} \xrightarrow[-CO_2]{} \begin{matrix} CO-COOH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Acidul piruvic este un lichid cu miros apropiat de al acidului acetic. Are punctul de topire +13,6°C, iar punctul de fierbere 165°C. Este miscibil cu apa.

Prin încălzire cu acid sulfuric diluat, la 150°C, acidul piruvic pierde bioxid de carbon şi se transformă în acetaldehidă. (Reacţia de decarboxilare este generală acizilor α-cetonici.) Decarboxilarea acidului piruvic se poate face şi la rece de către o enzimă, *carboxilaza*, ce se găseşte în drojdia de bere. Acetaldehida rezultată este redusă de prezenţa altor enzime din drojdie, în alcool. Deci, în timpul fermentaţiei alcoolice, printre produsele intermediare de fermentaţie există şi acid piruvic.

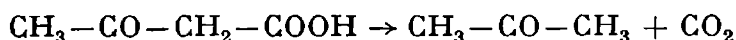
Acidul piruvic are proprietăţile cetonelor; prin reducere formează un hidroxi-acid (acid lactic); cu fenilhidrazina formează o fenilhidrazonă; cu sulfit acid alcalin formează o combinaţie bisulfitică etc. Prin oxidare, molecula de acid piruvic se rupe şi rezultă un acid carboxilic cu un atom de carbon mai puţin în moleculă (acidul acetic) şi bioxid de carbon :



$$CH_3-CO-COOH \xrightarrow{+[O]} CH_3-COOH + CO_2$$

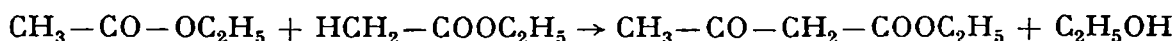
Acizi β-carbonilici. Aceştia sînt mai puţin importanţi. Cel mai simplu acid din această clasă este *acidul butanon-oic*, $CH_3-CO-CH_2-COOH$,

cunoscut sub nunele de *acid acetilacetic*. Este foarte nestabil, deoarece se descompune prin decarboxilare :



$$CH_3-CO-CH_2-COOH \rightarrow CH_3-CO-CH_3 + CO_2$$

Esterul acidului acetilacetic sau *acetilacetatul de etil*, $CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5$, numit curent *ester acetilacetic*, este cel mai important derivat al acidului acetilacetic. El se prepară prin condensarea a două molecule de acetat de etil, în prezenţă de sodiu metalic şi a unor urme de alcool sau etoxid de sodiŭ, C_2H_5ONa, sau amidură de sodiu. NH_2Na :



$$CH_3-CO-OC_2H_5 + HCH_2-COOC_2H_5 \rightarrow CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

Această reacţie a fost studiată de *L. Claisen* (1887) şi verificată şi interpretată ulterior de mai mulţi cercetători.

Mecanismul acestei reacţii este astăzi bine cunoscut şi formulat pe baza concepţiilor electronice moderne.

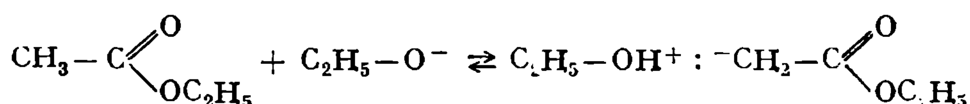
În soluţie, sodiul reacţionează cu urme de alcool formînd etoxid de sodiu :



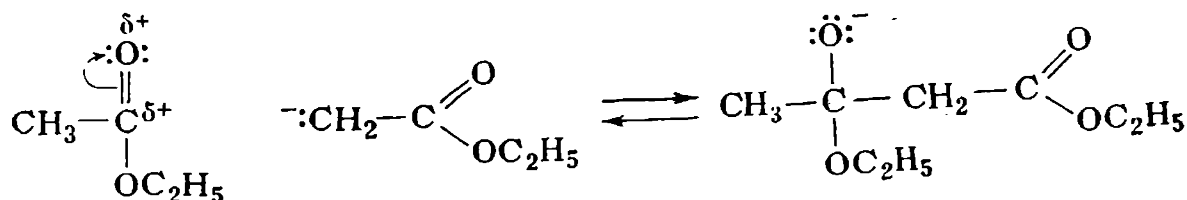
$$C_2H_5-OH + Na \rightarrow C_2H_5-O^- + Na^+ + H$$

care este agentul de condensare.

Condensarea acetatului de etil se produce în patru etape. În prima etapă are loc reacţia între un mol de ester şi un mol de agent de condensare alcalin; acesta extrage un proton din molecula de ester :

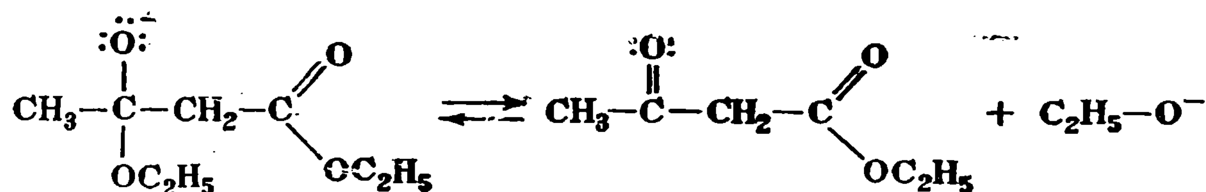


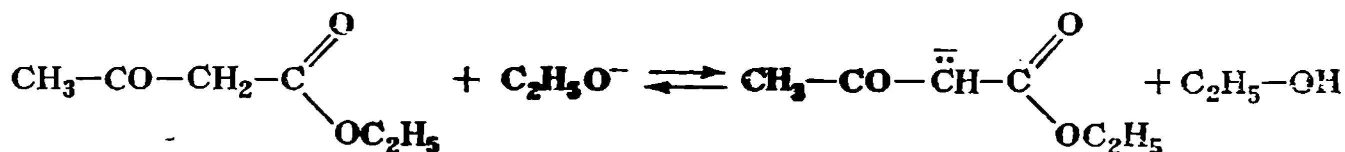
În etapa a doua, produsul rezultat reacţionează cu o a doua moleculă de ester :



Compus intermediar

Urmează apoi reacţiile .





Alcoolul rezultat din reacție se transformă în alcoxid, care reacționează cu o nouă cantitate de ester. Prin urmare are rol de catalizator. (Această reacție este un exemplu de cataliză omogenă).

Reacția de formare a esterului acetilacetic prin condensarea a două molecule de ester este o reacție generală a esterilor. Pentru ca ea să se producă trebuie să existe *un component esteric* și *un component metilenic* care să se adiționeze la legătura C=O din grupa carboxil a componentului esteric.

Esterul acetilacetic este un lichid cu miros de fructe, puțin solubil în apă, dar solubil în alcool și eter. El ia parte la formarea multor reacții de condensare.

S t r u c t u r a e s t e r u l u i a c e t i l a c e t i c. Cercetîndu-se proprietățile esterului acetilacetic s-a constatat că unele din ele concordă cu formularea corespunzînd esterului β-cetonic, $CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5$. Astfel, cu sulfit acid de sodiu poate forma o combinație bisulfitică, cu derivații hidrazinei formează hidrazone, cu acid cianhidric formează o cianhidrină; aceste reacții se întîlnesc la substanțele care conțin grupa $>C=O$ în moleculă.

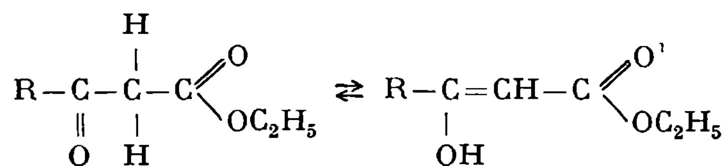
Sînt însă alte proprietăți care nu concordă cu această structură. De exemplu, cu clorura ferică dă o colorație roșie, poate adiționa bromul ca și o combinație nesaturată, poate reacționa cu alcalii formînd o combinație a unei săruri metalice, din care, prin tratare cu acid, se obține din nou esterul inițial etc. Aceste proprietăți concordă cu formularea esterului acetilacetic ca ester al acidului β-hidroxicrotonic, $CH_3-COH=CH-COOC_2H_5$.

Prima formulare este *forma cetonică*, iar a doua este *forma enolică*. Cele două forme sînt tautomere desmotrope. (Ele au fost izolate de *L. Knorr* în 1911.)

Multă vreme s-a crezut că formele tautomere ar fi în realitate aceeași substanță, care oscilează între două structuri diferite, pînă cînd s-a descoperit că ele sînt un amestec în echilibru a două substanțe.

Acestea au proprietăți bine definite. De exemplu, forma cetonică este cristalizată, pe cînd cea enolică este lichidă, proprietate care a servit chiar la separarea acestor esteri.

Izomerii esterului acetilacetic nu se pot păstra mult timp în stare pură în soluție, deoarece trec cu ușurință în amestecul de formă cetonică și formă enolică, între care există echilibrul:

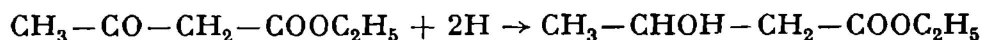


Cînd una din formele tautomere în echilibru reacționează cu un reactiv specific ei (cu care cealaltă formă nu reacționează) și se consumă,

echilibrul amestecului este deplasat în sensul formării ei din cealaltă formă. În modul acesta, una din formele tautomere reacţionează cantitativ, ca şi cînd iniţial ar fi existat numai această formă.

R e a c ţ i i l e e s t e r u l u i a c e t i l a c e t i c. Dintre reacţiile mai importante ale esterului acetilacetic se menţionează următoarele :

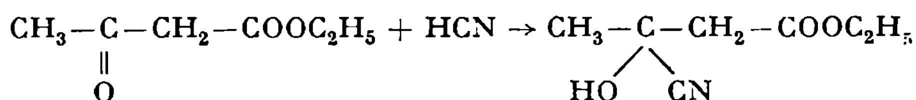
Reducerea cu amalgam de sodiu sau catalitic a esterului acetilacetic duce la formarea esterului β-hidroxibutiric :



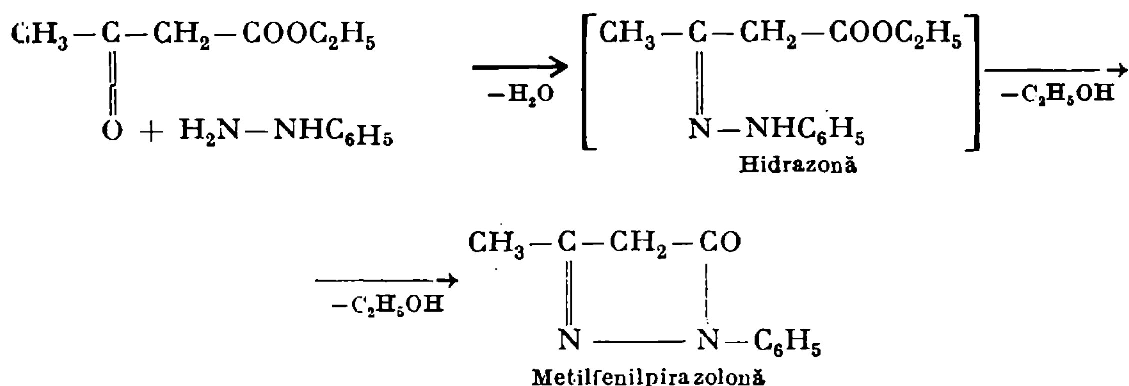
$$CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5 + 2H \rightarrow CH_3-CHOH-CH_2-COOC_2H_5$$

Sulfitul acid de sodiu se adiţionează la dubla legătură C=O formînd combinaţia bisulfitică corespunzătoare.

Acidul cianhidric se adiţionează la dubla legătură C=O formînd cianhidrina :



Fenilhidrazina formează cu esterul acetilacetic un derivat al unei combinaţii heterociclice, *pirazolona*, şi anume metilfenilpirazolona :



În mod similar reacţionează şi hidroxilamina sau ureea ; şi în aceste cazuri rezultă cicluri care conţin azot.

Formarea derivatului sodat al esterului acetilacetic rezultă prin dizolvarea esterului în soluţie diluată de hidroxid de sodiu.

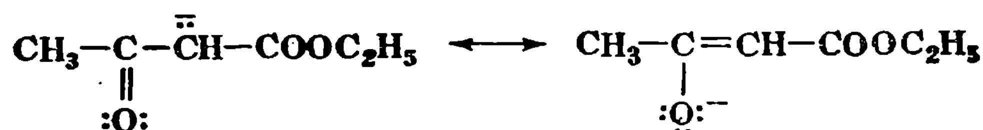
Mult timp s-au atribuit esterului acetilacetic sodat două forme tautomere :



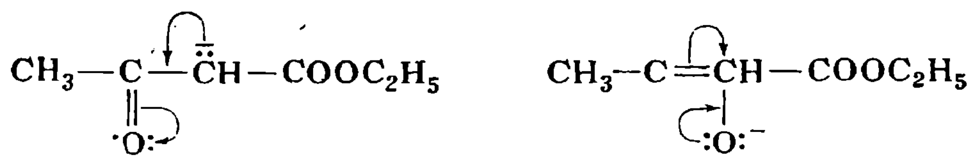
Aceste două forme nu au putut fi identificate. Cercetările moderne au arătat că în timp ce la esterul acetilacetic liber apare tautomerie —

adică un echilibru real ca urmare a migrării unui proton şi deplasării unei duble legături — esterul acetilacetic sodat nu există decît într-o singură formă, şi anume ionizat. (Ionizarea esterului sodat este dovedită de faptul că el poate fi supus electrolizei în soluţie diluată de alcool.)

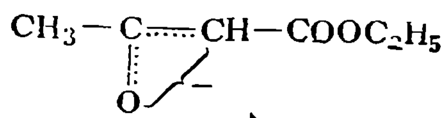
Repartiţia reală a electronilor din anion nu este corespunzătoare formulelor :



ci intermediară între aceste stări, rezultată prin deplasarea electronilor neparticipanţi :

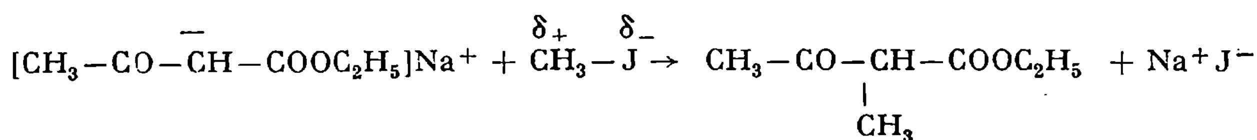


Aceasta se poate reprezenta cel mai bine sub forma unui ion extins :



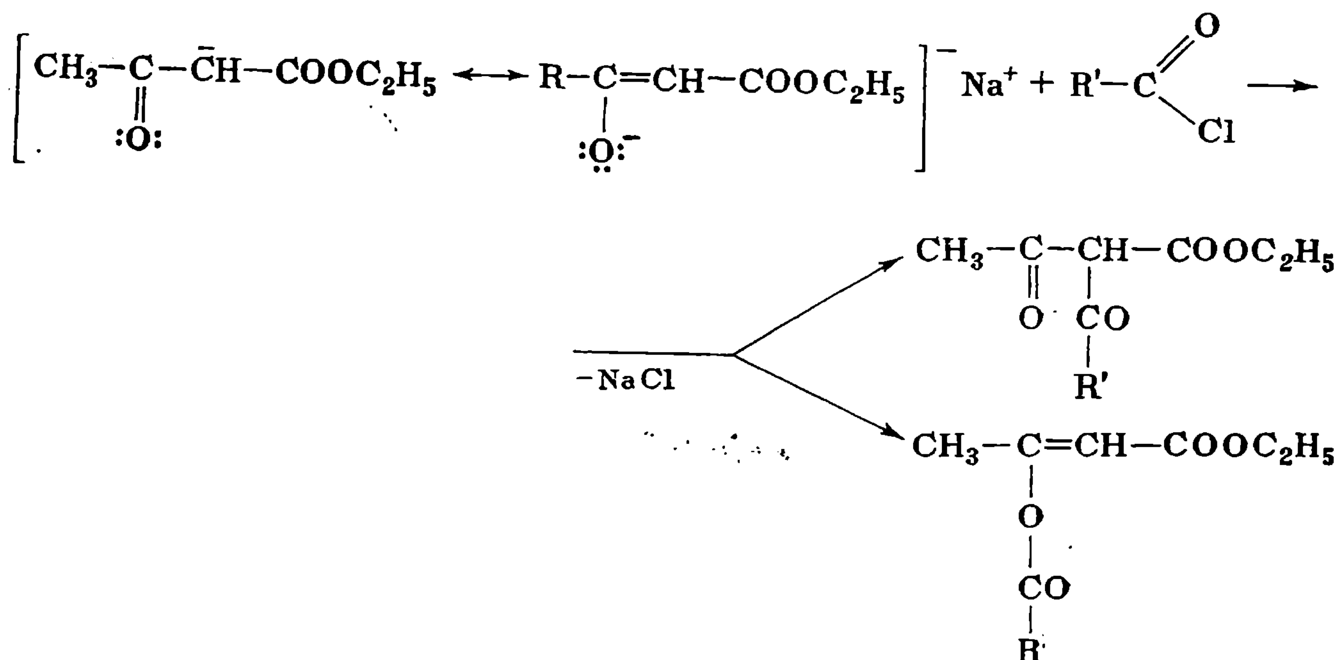
În diferite reacţii chimice se produce o deplasare de electroni, fie spre atomul de oxigen, fie spre atomul de carbon (după natura reactantului), astfel încît substituţia se poate produce la atomul respectiv (O-*derivaţi* sau C-*derivaţi*).

Halogenurile de alchil reacţionează cu esterul acetilacetic sodat formînd derivaţi substituiţi la atomul de carbon metilenic (C-derivaţi) :



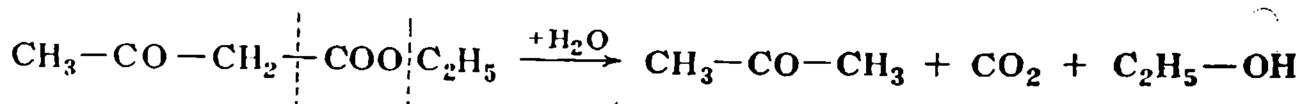
Şi al doilea atom de hidrogen al carbonului metilenic poate fi substituit printr-un radical alchil.

Halogenurile de acil reacţionează în mod asemănător. Datorită reactivităţii mari a halogenurii de acil, reacţia se poate produce şi la atomul de oxigen:



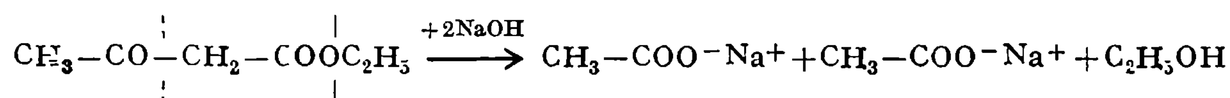
Acţiunea acizilor şi alcaliilor constă în hidroliza esterilor; ea diferă după condiţiile de reacţie.

În soluţie slab acidă sau slab bazică, la rece, prin hidroliza esterului şi decarboxilarea acidului format rezultă acetonă, bioxid de carbon şi etanol:



Reacţia prin care dintr-un ester β-cetonic rezultă o cetonă, bioxid de carbon şi alcool se numeşte *scindare cetonică.*

Prin tratarea esterului acetilacetic cu hidroxid alcalin concentrat, la cald, se produce concomitent cu o hidroliză şi o scindare hidrolitică a ceto-acidului la grupa carbonil; rezultă două molecule de acid acetic (respectiv acetat de sodiu) şi o moleculă de alcool:



Reacţia prin care dintr-un ester β-cetonic rezultă un acid şi un alcool se numeşte *scindare acidă.*

Reacţiile de scindare se aplică şi la alţi esteri β-cetonici; ele stau al baza unor sinteze importante în chimia organică.

COMBINAŢII HIDROXI-CARBOXILICE
(Hidroxi-acizi)

Prin hidroxi-acizi se înţeleg combinaţiile organice ce conţin în moleculă atît grupe carboxil $-COOH$, cît şi grupe hidroxil $-OH$. Se deosebesc *acizi-alcooli*, care conţin grupele $-OH$ legate de o catenă alifatică sau de catena laterală a unui compus aromatic, şi *acizi-fenoli*, la care grupele $-OH$ sînt legate de un nucleu aromatic.

După poziţia grupei hidroxil faţă de grupa carboxil se deosebesc α-hidroxi-acizi, β-hidroxi-acizi, γ-hidroxi-acizi etc. De exemplu: $CH_3-CHOH-COOH$ este un α-hidroxi-acid (acidul α-hidroxipropionic).

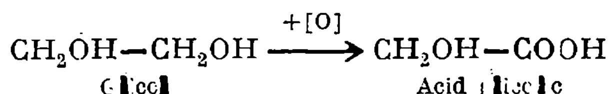
Hidroxi-acizii pot conţine şi mai multe grupe $-COOH$ sau mai multe grupe $-OH$. Numărul grupelor $-COOH$ indică bazicitatea acidului. De exemplu, $CH_2OH-COOH$ (acidul hidroxiacetic) este un acid monobazic.

ACIZI-ALCOOLI

Cel mai simplu acid-alcool este acidul hidroxiacetic, $CH_2OH-COOH$, numit *acid glicolic*. Omologii lui superiori sînt acidul α-hidroxipropionic, $CH_3-CHOH-COOH$, numit *acid lactic*, şi acidul β-hidroxipropionic, CH_2OH-CH_2-COOH, numit *acid hidracrilic*.

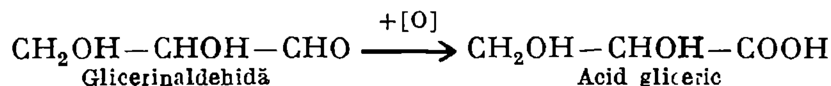
Metode de preparare. Acizii-alcooli pot fi preparaţi fie din compuşi conţinînd grupa funcţională $-OH$, fie din compuşi conţinînd grupa funcţională $-COOH$. Există şi metode prin care se introduc simultan ambele grupe funcţionale în moleculă.

1. *Oxidarea glicolilor* care conţin cel puţin o grupă de alcool primar, $-CH_2OH$, se face prin tratare cu acid azotic diluat sau chiar cu oxigenul din aer, în prezenţa platinei. De exemplu, din glicol, CH_2OH-CH_2OH, se poate obţine, după această metodă, acidul glicolic:



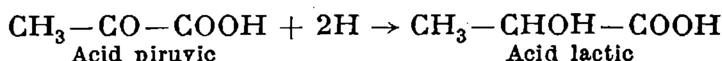
$$\underset{\text{Glicol}}{CH_2OH-CH_2OH} \xrightarrow{+[O]} \underset{\text{Acid glicolic}}{CH_2OH-COOH}$$

2. *Oxidarea hidroxi-aldehidelor* se face în mod asemănător, aldehidele fiind o treaptă de oxidare a alcoolilor. Astfel, din glicerinaldehidă, $CH_2OH-CHOH-CHO$, se obţine acidul gliceric:



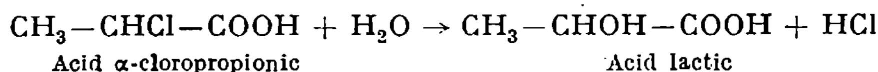
$$\underset{\text{Glicerinaldehidă}}{CH_2OH-CHOH-CHO} \xrightarrow{+[O]} \underset{\text{Acid gliceric}}{CH_2OH-CHOH-COOH}$$

3. *Reducerea acizilor aldehidici şi cetonici* se face cu hidrogen activ sau catalitic. Ca exemplu se citează reducerea acidului piruvic la acidul α-hidroxipropionic (acid lactic):



$$\underset{\text{Acid piruvic}}{CH_3-CO-COOH} + 2H \rightarrow \underset{\text{Acid lactic}}{CH_3-CHOH-COOH}$$

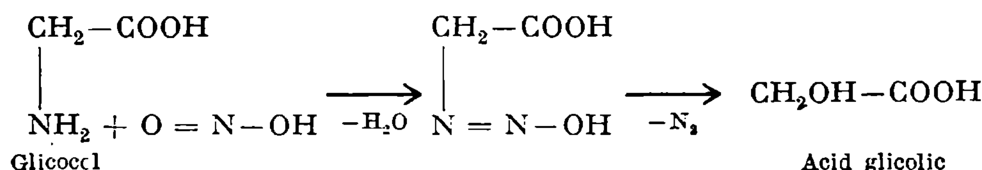
4. *Hidroliza acizilor monohalogenați* cu hidroxizi sau carbonați alcalini, sau chiar numai prin fierbere cu apă, este o metodă curentă pentru obținerea α-acizilor-alcooli. De exemplu, hidroliza acidului α-clor-propionic duce la formare de acid lactic :



$$CH_3-CHCl-COOH + H_2O \rightarrow CH_3-CHOH-COOH + HCl$$

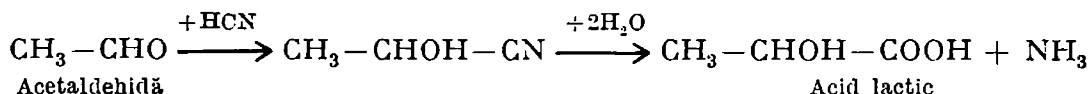
Acid α-cloropropionic — Acid lactic

5. *Tratarea amino-acizilor cu acid azotos* duce la formarea unui diazoderivat, care, prin pierderea unei molecule de azot, trece într-un hidroxiacid. De exemplu, acidul aminoacetic (glicocol) tratat cu acid azotos se transformă în acid glicolic :



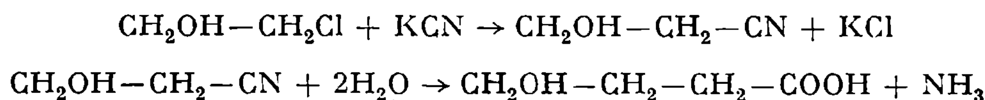
$$\underset{\text{Glicocol}}{CH_2(NH_2)-COOH} + O=N-OH \xrightarrow{-H_2O} CH_2(N=N-OH)-COOH \xrightarrow{-N_2} \underset{\text{Acid glicolic}}{CH_2OH-COOH}$$

6. *Adiția acidului cianhidric la aldehide sau cetone* și hidroliza (cu acizi minerali) cianhidrinelor rezultate este o metodă curentă de obținere a acizilor-alcooli. (Cianhidrinele sînt nitrili ai hidroxi-acizilor.) După această metodă se poate prepara acidul lactic din acetaldehidă :



$$\underset{\text{Acetaldehidă}}{CH_3-CHO} \xrightarrow{+HCN} CH_3-CHOH-CN \xrightarrow{+2H_2O} \underset{\text{Acid lactic}}{CH_3-CHOH-COOH} + NH_3$$

Nitrilii necesari pentru prepararea β-hidroxi-acizilor se obțin în mod obișnuit prin condensarea monohalohidrinelor (clorhidrine sau bromhidrine) etilenice cu cianură de potasiu. După această metodă se prepară acidul α-hidroxipropionic din etilenclorhidrină :



$$CH_2OH-CH_2Cl + KCN \rightarrow CH_2OH-CH_2-CN + KCl$$

$$CH_2OH-CH_2-CN + 2H_2O \rightarrow CH_2OH-CH_2-CH_2-COOH + NH_3$$

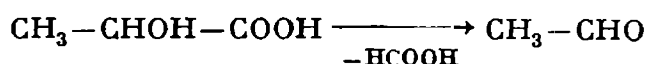
Proprietăți. Acizii-alcooli sînt substanțe cristaline, cu puncte de topire mai ridicate decît ale acizilor carboxilici corespunzători. Se descompun, însă, înainte de atingerea punctului lor de fierbere. Sînt solubili în apă (datorită prezenței grupelor polare —OH).

Ca tărie, acizii-alcooli sînt acizi mai tari decît acizii carboxilici corespunzători, dar mai slabi decît halogeno-acizii respectivi. Polaritatea legăturii C—OH este mai slabă decît aceea a legăturii C-hal., deci efectul —*I* este mai puțin accentuat. De asemenea, α-hidroxi-acizii sînt mai tari decît β-hidroxi-acizii, respectiv decît γ-hidroxi-acizii (din aceleași considerente ca și în cazul halogeno-acizilor). De exemplu :

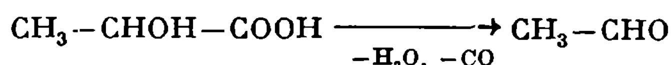
	K
Acid propionic	$1{,}34 \cdot 10^{-5}$
Acid α-hidroxipropionic	$1{,}55 \cdot 10^{-5}$
Acid β-hidroxipropionic	$3{,}11 \cdot 10^{-5}$

Acizii-alcooli dau reacţii caracteristice acizilor şi alcoolilor. Ei pot forma *esteri* în două moduri: fie prin tratare cu un alcool, prin grupa funcţională —COOH, fie prin tratare cu un acid, prin grupa funcţională —OH. De exemplu, acidul glicolic, $CH_2OH-COOH$, prin tratare cu etanol, formează esterul etilic al acidului glicolic, $CH_2OH-COOC_2H_5$, iar prin tratare cu acid acetic formează acidul acetilglicolic, $CH_3-CO-O-CH_2-$ $-COOH$ (care este acidul glicolic esterificat prin grupa —OH).

α-Hidroxi-acizii, prin încălzire *cu acid sulfuric* diluat elimină o moleculă de acid formic şi trec în combinaţia carbonilică ce conţine un atom de carbon mai puţin în moleculă:

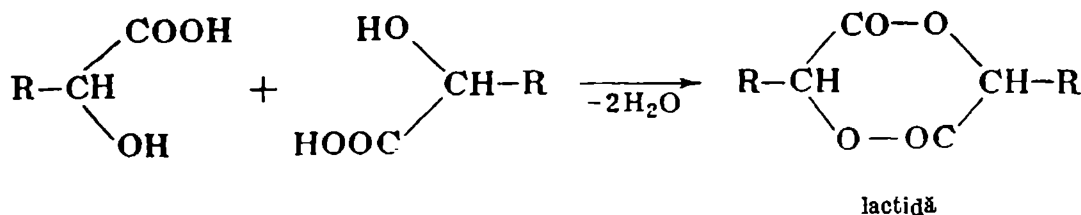


Cînd acidul sulfuric este mai concentrat, în loc de acid formic se elimină oxid de carbon:

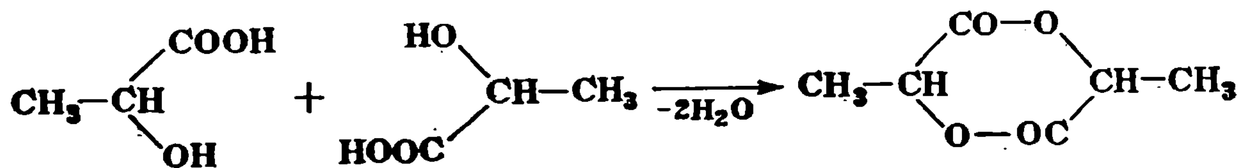


Acizii-alcooli *pot elimina apă*; reacţia decurge diferit, după poziţia relativă a celor două grupe funcţionale.

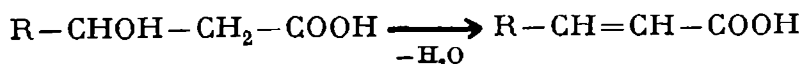
α-Hidroxi-acizii, prin încălzire, elimină două molecule de apă între două molecule de α-hidroxi-acid; grupele —OH şi —COOH se esterifică între ele. Rezultă esteri ciclici, numiţi *lactide*:



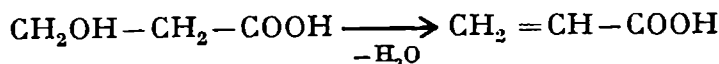
De exemplu din acidul lactic, prin eliminarea a două molecule de apă, rezultă lactida:



β-Hidroxi-acizii, prin încălzire, pierd o moleculă de apă şi trec în *acizi α,β-nesaturaţi*:

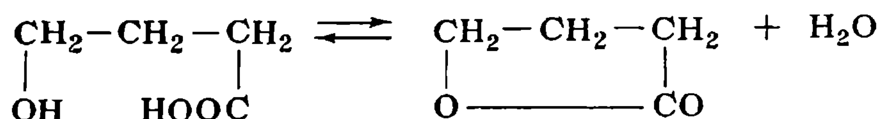


De exemplu, din acidul hidracrilic, prin eliminarea unei molecule de apă, se obţine acid acrilic:



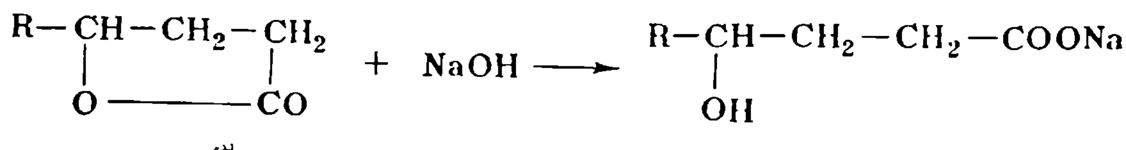
Reacția este reversibilă; adiția apei la un acid α,β-nesaturat (de exemplu prin tratarea acestuia cu hidroxid de potasiu) poate constitui o metodă de preparare a β-hidroxi-acizilor.

γ- și δ-Hidroxi-acizii suferă ușor o deshidratare intramoleculară; chiar la temperatura obișnuită pierd o moleculă de apă și trec în esteri ciclici, *lactone*. De exemplu, acidul γ-hidroxibutiric trece în γ-butirolactonă:

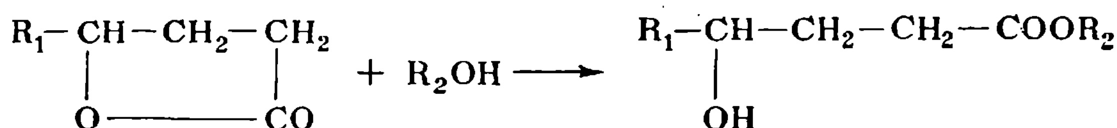


Proprietatea γ- și δ-hidroxi-acizilor de a forma lactone se datorește tendinței de a se închide un ciclu de cinci (respectiv șase) atomi.

Ciclul lactonelor se poate desface; de exemplu, prin tratare cu un hidroxid alcalin se formează sarea alcalină a hidroxi-acidului corespunzător:

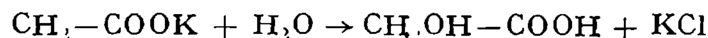


De asemenea, prin fierbere cu acid sulfuric în soluție alcoolică, lactonele sînt transformate în esteri:



ACIZI-ALCOOLI MAI IMPORTANȚI

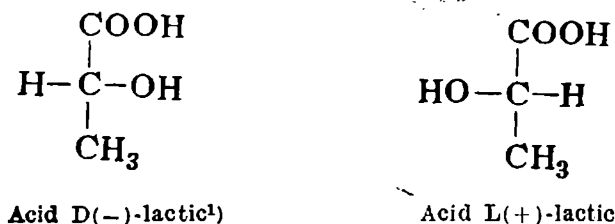
Acidul hidroxiacetic, $CH_2OH-COOH$, adică *acidul glicolic*, se găsește în strugurii necopți și în diferite plante. Se prepară prin hidroliza acidului cloracetic, respectiv a sării lui de potasiu:



sau prin reducerea electrolitică a acidului oxalic.

Acidul glicolic este o masă cristalină cu punctul de topire 80°C; este solubil în apă, alcool și eter. Se folosește drept înlocuitor al acidului tartric.

Acidul α-hidroxipropionic, $CH_3-CHOH-COOH$, numit şi *acid lactic*, este cel mai important acid hidroxipropionic. El a fost descoperit de *Liebig*, în 1847 în lapte acru. Avînd în moleculă un atom de carbon asimetric, acidul lactic poate exista sub forma a doi izomeri optici (dextrogir, levogir) şi o formă racemică:



Acid D(−)-lactic[1]   Acid L(+)-lactic

Acidul L(+)-lactic se găseşte în extractul de carne, fiind prezent în lichidul celular din muşchi (ca produs de degradare a hidraţilor de carbon). Este o substanţă cristalină, cu punctul de topire 53°C, higroscopică.

Acidul D(—)-lactic se obţine în unele cazuri prin fermentaţia zahărului cu un ferment special (*Bacillus acidi laevolactici*).

Acidul (±)-lactic, adică *acidul lactic racemic*, numit şi *acid lactic de fermentaţie*, este produsul obişnuit al fermentaţiei lactice.

Fermentaţia lactică este un proces pe care îl suferă soluţiile de glucoză, zaharoză, lactoză etc. sub influenţa unor enzime produse de bacterii de acid lactic (*Bacillus lactis acidi* şi *Bacillus delbrücki*). Acestea produc, prin fermentare, înăcrirea laptelui. Procesul stă la baza obţinerii acidului lactic pe scară industrială. Ca materie primă se foloseşte, ca şi în cazul fermentaţiei alcoolice, amidon, căruia i se adaugă orz încolţit (malţ), pentru ca enzima din malţ (*maltaza*) să transforme amidonul în maltoză. În amestec se introduce o cultură de *bacterii lactice*, pentru fermentaţia lactică cum şi carbonat de calciu, care precipită acidul lactic format. (Bacilul nu poate exista decît într-o soluţie de cel mult 2% acid lactic.) Totul se încălzeşte la circa 40°C. După terminarea fermentaţiei, se filtrează lactatul de calciu şi se tratează cu acid sulfuric, pentru punerea în libertate a acidului lactic, care apoi se concentrează sub presiune redusă. În modul acesta se obţin soluţii siropoase de 50—80% acid lactic.

Formarea prin fermentaţie, a acidului racemic şi nu a unui izomer optic activ, se datoreşte faptului că în culturile de bacterii lactice se dezvoltă atît bacterii pentru producerea acidului lactic dextrogir, cît şi bacterii pentru producerea acidului lactic levogir, în proporţii egale. (Cu anumite bacterii se poate obţine însă acidul D(—)-lactic.)

[1]) Prin literele D, respectiv L, se indică configuraţia spaţială a atomului de carbon asimetric raportată la o configuraţie desemnată drept standard (v. „*Monozaharide*").

Fermentaţia lactică se întîlneşte la fabricarea brînzeturilor fermentate, la acrirea murăturilor etc.

Acidul lactic racemic, în stare anhidră, obţinut prin distilarea în vid înaintat (0,65—1 mm Hg) a unei soluţii de acid lactic, este o masă cristalină care se topeşte la 18°C.

Prin încălzirea acidului lactic la 180—250°C, în vid, se obţine *lactida*, substanţă cristalină cu punct de topire 124°C, care este hidrolizată chiar de apă rece.

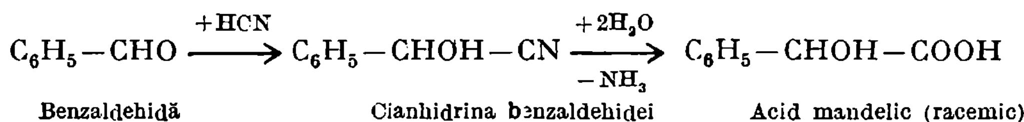
Prin încălzirea cu H_2SO_4 concentrat, rezultă, o dată cu extragerea unei molecule de apă, acetaldehidă şi oxid de carbon.

Acidul lactic se foloseşte în tăbăcărie ca mordant, în industria alimentară şi în medicină (contra afecţiunilor gastro-intestinale).

Acidul α-hidroxifenilacetic, $C_6H_5-CHOH-COOH$, sau *acidul mandelic*, datorită atomului de carbon asimetric, există de asemenea cu doi antipozi optici şi o formă racemică.

Izomerul levogir se obţine prin tratarea cu acid clorhidric concentrat a *amigdalinei* (care este o combinaţie a cianhidrinei acidului (—)-mandelic cu un hidrat de carbon).

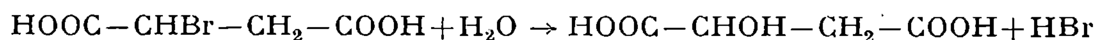
Acidul (±)*-mandelic* sau *acidul racemic* se poate prepara prin hidroliza acidă a cianhidrinei benzaldehidei :



$$C_6H_5-CHO \xrightarrow{+HCN} C_6H_5-CHOH-CN \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O} C_6H_5-CHOH-COOH$$

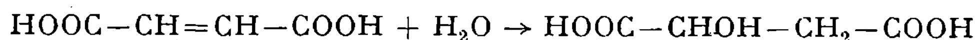
Este o substanţă cristalină, cu punct de topire 118°C, pe cînd acizii L(+)-mandelic şi D(—)-mandelic se topesc la 134°C.

Acidul hidroxisuccinic, $HOOC-CHOH-CH_2-COOH$, este numit şi *acid malic*, pentru că se găseşte în mere (mallus) necoapte, ca şi în alte fructe necoapte şi diferite plante. Forma naturală este levogiră. Acidul L(+)-malic rezultă prin reducerea acidului L(+)-tartric cu acid iodhidric, iar acidul (±)-malic (racemic) se poate obţine prin hidroliza acidului bromsuccinic :



$$HOOC-CHBr-CH_2-COOH+H_2O \rightarrow HOOC-CHOH-CH_2-COOH+HBr$$

Adiţia de apă la acizii fumaric şi maleic, fie prin tratare cu hidroxid de sodiu, la 100°C, fie prin fierbere cu apă, la circa 200°C, duce de asemenea la obţinerea acidului malic racemic :

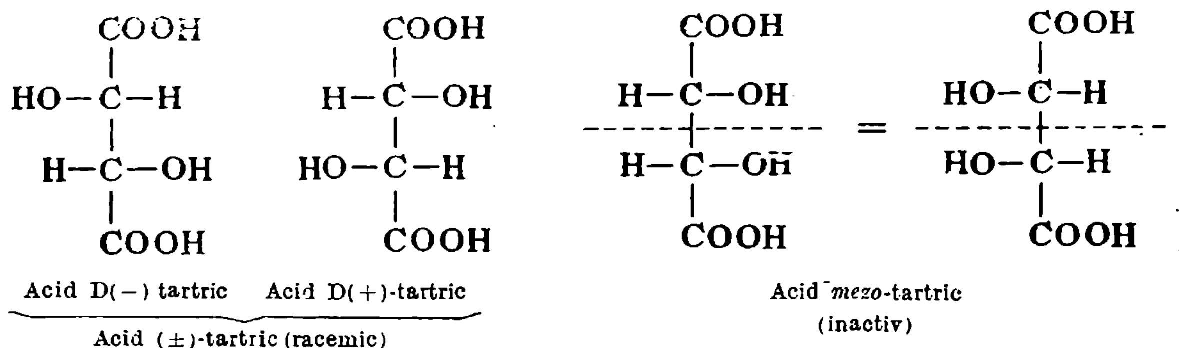


$$HOOC-CH=CH-COOH + H_2O \rightarrow HOOC-CHOH-CH_2-COOH$$

Acidul malic racemic se topeşte la 130°C, pe cînd antipozii optici se topesc la 100°C. Încălzit la 100°C, acidul malic trece în lactidă ; la 150°C se transformă în acid fumaric, prin eliminarea unei molecule de apă ; la 180°C, alături de acid fumaric, rezultă şi anhidridă maleică.

Prin reducerea acizilor malici cu acid iodhidric se obţine acid succinic.

Acizii dihidroxisuccinici, HOOC—CHOH—CHOH—COOH, cunoscuți sub numerele de *acizi tartrici*, conținînd doi atomi de carbon asimetrici, există în două forme optic active (acidul D(+)-tartric și acidul D(—)-tartric) și în două forme inactive (acidul (±)-tartric sau acidul racemic și acidul *mezo*-tartric) :



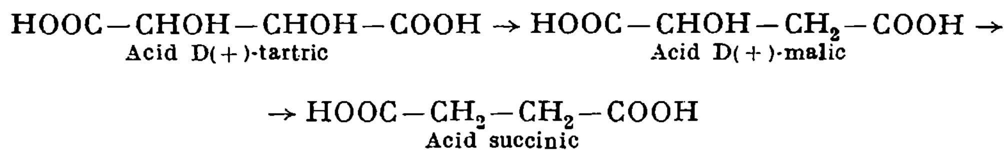
Acid D(—) tartric Acid D(+)-tartric
Acid (±)-tartric (racemic)
Acid *mezo*-tartric (inactiv)

Acidul D(+)-*tartric* se găsește în multe fructe, fie în stare liberă, fie sub formă de săruri. Astfel se găsește în sucul de struguri sub forma sării acide de potasiu, HOOC—$(CHOH)_2$—COOK. Aceasta fiind greu solubilă în apă și alcool diluat, se depune în timpul fermentării vinului pe fundul vaselor sub forma unor cristale (*tartru*).

Pentru obținerea acidului tartric liber se tratează tartrul cu acid clorhidric și se adaugă lapte de var. Precipită tartratul neutru de calciu care, tratat cu acid sulfuric, pune în libertate acidul tartric ; acesta rămîne în soluție. Prin concentrarea soluției se obțin cristale mari de acid tartric.

Acidul D(+)-tartric cristalizează cu două molecule de apă. El este solubil în apă și alcool, dar insolubil în eter. Se topește la 170°C. Prin distilare (cu sulfat acid de potasiu) trece în acid piruvic, CH_3—CO—COOH.

Prin reducere cu acid iodhidric, acidul D(+)-tartric trece în acid D(+)-malic și apoi în acid succinic :



Acidul D(+)-tartric este sensibil față de oxidanți ; din soluție amoniacală a unei sări de argint, separă argintul sub formă de oglindă.

Dintre sărurile acidului tartric, *tartrații*, în afară de tartratul acid de potasiu, este importantă sarea dublă de sodiu și potasiu, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, numită *sare Seignette* folosită în chimia analitică, cum și sarea dublă de potasiu și antimonil, $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2} H_2O$, cunoscută sub numele de *emetic* și folosită în medicină ca vomitiv.

Tartrații adăugați sărurilor unor metale grele împiedică precipitarea hidroxizilor acestor metale de către hidroxizii alcalini. De exemplu, dacă

într-o soluţie de sulfat de cupru este prezent acid tartric, atunci la tratare cu hidroxid alcalin nu mai precipită hidroxidul de cupru, $Cu(OH)_2$, ci se obţine un lichid de culoare albastră intensă, cunoscut sub numele de *soluţie Fehling*. Substanţele reducătoare separă din soluţia Fehling oxidul de cupru (I), de culoare roşie. De aceea, aceasta este folosită ca reactiv uzual pentru identificarea substanţelor reducătoare.

Acidul D(—)*-tartric* a fost preparat de Pasteur prin scindarea acidului racemic. El are aceleaşi proprietăţi ca şi acidul D(+)-tartric, deosebindu-se de acesta numai prin sensul opus al rotirii planului de polarizare a luminii.

Acidul (±)*-tartric sau acidul racemic* se găseşte în cantităţi mici în vin. Se poate obţine din acidul D(+)-tartric, prin încălzire la 100°C cu o soluţie de hidroxid de sodiu; rezultă un amestec echimolecular de antipozi optici. Racemicul este amestecat şi cu acidul *mezo*-tartric. De asemenea, poate fi obţinut prin amestecarea unor soluţii concentrate echimoleculare de acizi D(+)- şi D(—)-tartric, sau prin sinteze.

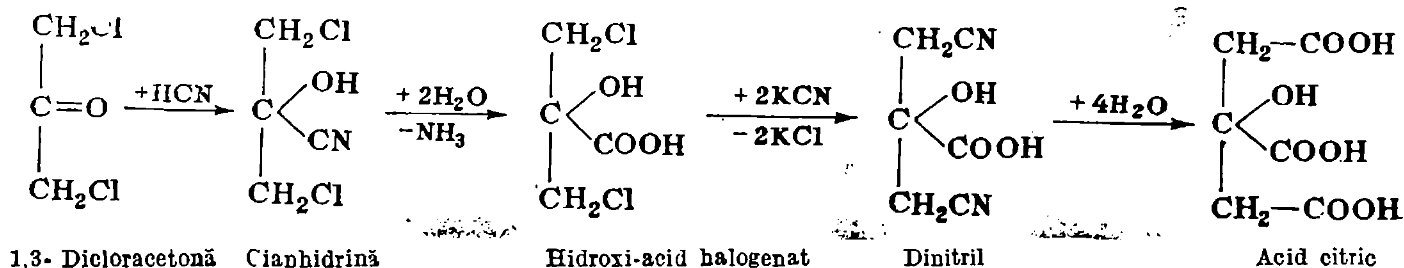
Acidul racemic cristalizează cu o moleculă de apă, spre deosebire de acizii tartrici optic activi. De asemenea este mai greu solubil în apă decît aceştia şi are un punct de topire mai ridicat (în stare anhidră se topeşte la 204°C). El poate fi scindat în antipozii optici, după metodele iniţiate de Pasteur.

Acidul mezo-tartric rezultă concomitent cu acidul racemic, cînd se fierbe acidul D(+)-tartric cu exces de hidroxid de sodiu. Cristalizează cu o moleculă de apă. În stare anhidră se topeşte la 140°C.

Sărurile acidului *mezo*-tartric se deosebesc de sărurile celorlalţi acizi tartrici. Astfel, sarea acidă de potasiu este mai solubilă decît sărurile corespunzătoare ale celorlalţi acizi.

Acidul citric, $HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2-COOH$, este un monohidroxi-acid tricarboxilic. În natură este foarte răspîndit, mai ales în lămîi, portocale, ananas, zmeură, coacăze, must de vin etc. El a fost identificat şi în organismul animal (în lapte, sînge etc.). În trecut se obţinea prin extragerea din sucul de lămîi, care conţine 5—7% acid citric; astăzi se prepară prin fermentarea citrică a glucozei sau zaharozei cu bacterii (*Citromyces*) sau mucegaiuri (*Penicillium* sau *Aspergillus*).

Sintetic, acidul citric se poate obţine din 1,3-dicloracetonă prin tratare cu acid cianhidric; cianhidrina rezultată este saponificată, iar hidroxi-acidul halogenat obţinut se tratează cu cianură de potasiu; dinitrilul format dă, prin saponificare, acid citric:

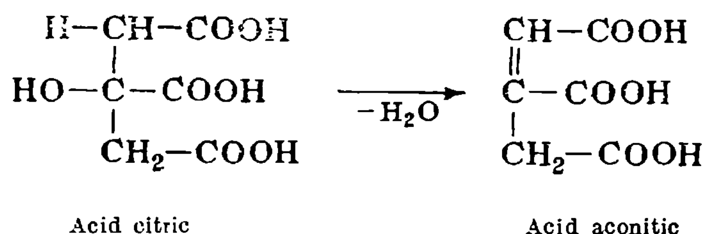


1,3- Dicloracetonă Cianhidrină Hidroxi-acid halogenat Dinitril Acid citric

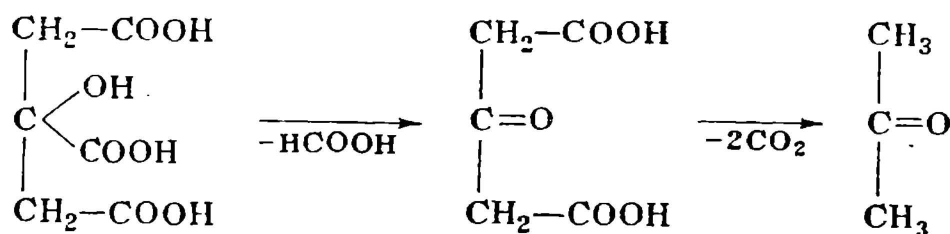
Acidul citric cristalizează din soluție apoasă cu o moleculă de apă, pe care o pierde la încălzire peste 80°C.

Acidul citric anhidru se topește la 153°C și este ușor solubil în apă și alcool, dar greu solubil în eter.

Prin încălzire la 175°C, elimină o moleculă de apă și trece în *acid aconitic* :



Tratat cu acid sulfuric concentrat, acidul citric pierde o moleculă de acid formic, transformîndu-se în acid acetondicarboxilic, care, la rîndul lui, prin încălzire, se descompune în bioxid de carbon și acetonă :



Acidul citric are rol important în metabolismul celulei animale (la degradarea oxidativă a hidraților de carbon).

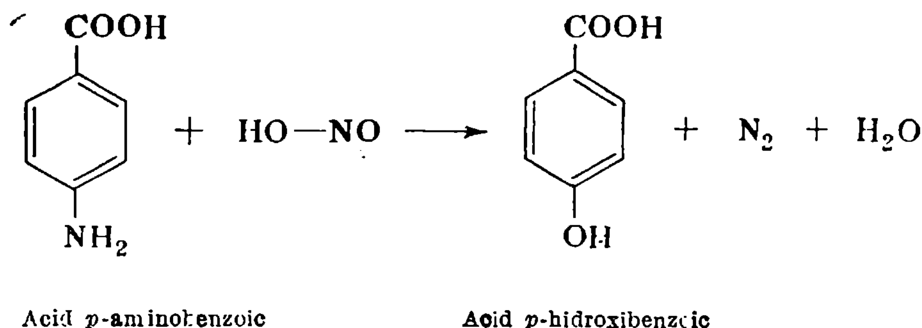
În tehnică se folosește acid citric ca adaos la limonade, bomboane, preparate farmaceutice etc. și în imprimeria textilă ca adaos la soluțiile de coloranți.

ACIZI-FENOLI

Metode de preparare. Pentru prepararea acizilor-fenoli se aplică metode care folosesc substanțe conținînd fie grupa funcțională —COOH, fie grupa funcțională —OH fenolică. Există și metode sintetice caracteristice.

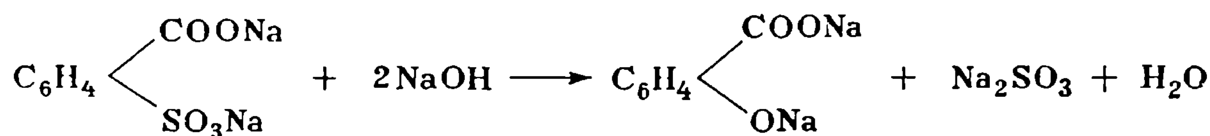
1. *Diazotarea amino-acizilor aromatici* este o metodă generală de preparare a acizilor-fenoli; intermediar se obține o sare de diazoniu,

care se descompune cu apă. De exemplu, după această metodă se poate prepara acidul *p*-hidroxibenzoic din acidul *p*-aminobenzoic :



Acid *p*-aminobenzoic Acid *p*-hidroxibenzoic

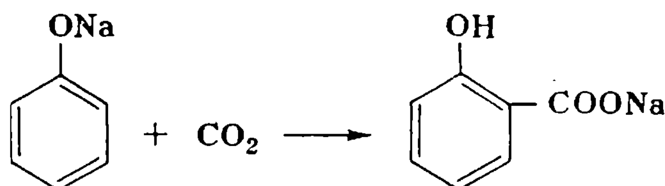
2. *Topirea alcalină a acizilor sulfonici aromatici* este de asemenea o metodă generală de preparare a acizilor-fenoli. De exemplu, din sarea de sodiu a acidului sulfonobenzoic se obține sarea de sodiu a acidului hidroxibenzoic :



care se poate transforma apoi în acidul liber.

3. *Oxidarea aldehido-fenolilor* este deseori folosită, avînd în vedere că aldehido-fenolii sînt compuși accesibili; uneori se pot oxida chiar alcoolo-fenolii.

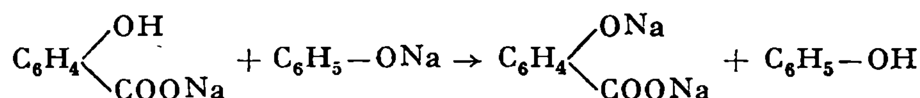
4. *Acțiunea bioxidului de carbon asupra fenoxizilor alcalini* este o reacție caracteristică pentru prepararea unor acizi-fenoli (*Kolbe-Schmitt*). Astfel, dacă se tratează fenoxidul de sodiu uscat, cu un curent de bioxid de carbon, în vas închis, sub presiunea de 5—6 at și la 120—140°C, se obține acidul *o*-hidroxibenzoic (acidul salicilic), sub formă de sare de sodiu :



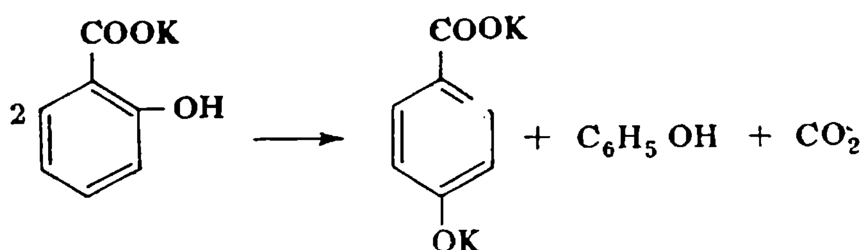
Prin tratarea acestei săruri cu acid clorhidric se obține acidul liber.

Dacă operațiile cu fenoxid de sodiu se efectuează la 180—200°C, fără presiune, atunci se obține combinația disodică a acidului hidroi-

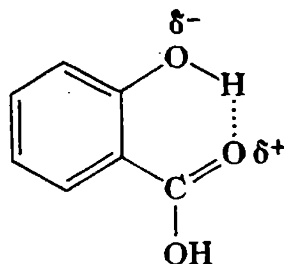
benzoic, rezultată în urma reacției între salicilatul alcalin și fenoxidul alcalin nereacționat încă:



Dacă în loc de fenoxid de sodiu se folosește fenoxid de potasiu, se obține la 100—150°C salicilatul dipotasic, iar la temperaturi peste 200°C, izomerul acestuia, *p*-hidroxibenzoatul dipotasic (din care se prepară apoi acidul *p*-hidroxibenzoic). Și prin încălzirea salicilatului de potasiu la 230°C rezultă *p*-hidroxibenzoatul dipotasic:



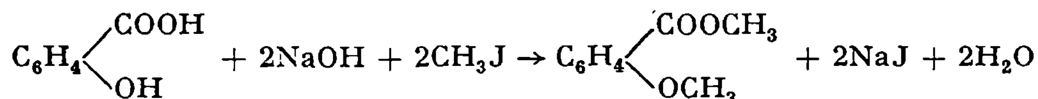
Acidul salicilic este un acid mult mai puternic decît acidul benzoic. (Constanta de aciditate este de 17 ori mai mare.) Această comportare se datorește formării unei legături de hidrogen interne:



care slăbește electronegativitatea atomilor de oxigen din carboxil.

Proprietăți. Acizii-fenoli sînt substanțe cristaline, greu solubile în apă rece (dar solubile în apă caldă), solubile în alcool și eter. Ei au proprietățile atît ale unui acid monohidroxilic, cît și ale unui fenol. Astfel, cu carbonații alcalini formează săruri de tipul $C_6H_4(OH)(COONa)$; cu hidroxizi alcalini, însă, dau săruri de tipul $C_6H_4(ONa)(COONa)$. Prin încălzire, acizii-fenoli pierd o moleculă de bioxid de carbon și trec în fenoli.

Prin încălzire cu alcooli, în prezență de acizi minerali, se obțin esteri la grupa carboxil. Prin tratare cu halogenuri de alchili, în prezență de hidroxid de sodiu, acizii-fenoli dau substanțe care sînt concomitent ester și eter:

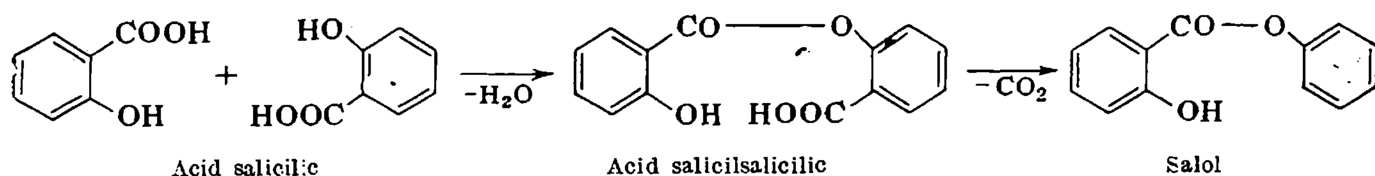


Cu clorură ferică dau colorații violete, caracteristice fenolilor.

ACIZI-FENOLI MAI IMPORTANŢI

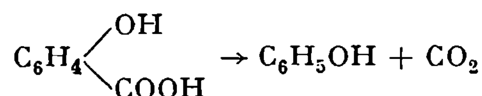
Acidul *o*-hidroxibenzoic, $C_6H_4(OH)COOH$, numit în mod curent *acid salicilic*, este cel mai important acid hidroxibenzoic. El se întîlneşte în natură fie în stare liberă, în unele plante, fie sub formă de esteri, în unele uleiuri eterice extrase din flori. Industrial, acidul salicilic se prepară după metoda Kolbe-Schmitt din fenoxid de sodiu.

Acidul salicilic este o substanţă cristalizată acicular, care se topeşte la 157°C; sublimează cu uşurinţă. Este solubil în apă caldă şi în alcool. Încălzit cu atenţie, reacţionează cu el însuşi, trecînd în acid salicil-salicilic, care poate pierde o moleculă de bioxid de carbon formînd salicilatul de fenil, numit *salol*;



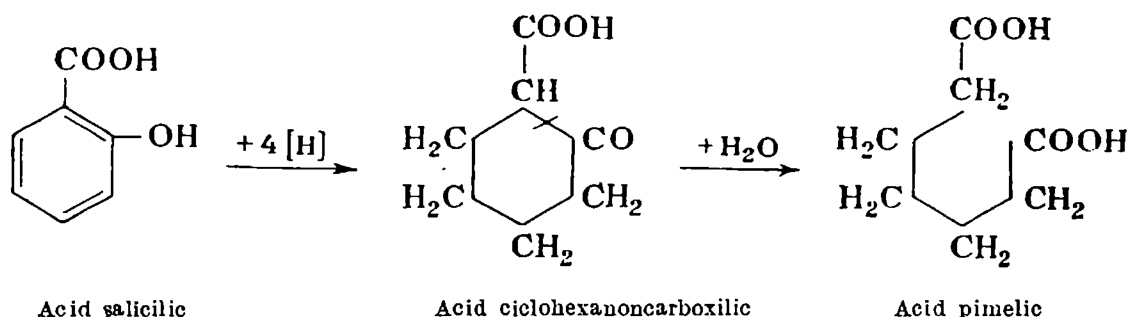
Acid salicilic Acid salicilsalicilic Salol

Prin încălzire energică, pierde o moleculă de bioxid de carbon şi se transformă în fenol:



$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} \rightarrow C_6H_5OH + CO_2$$

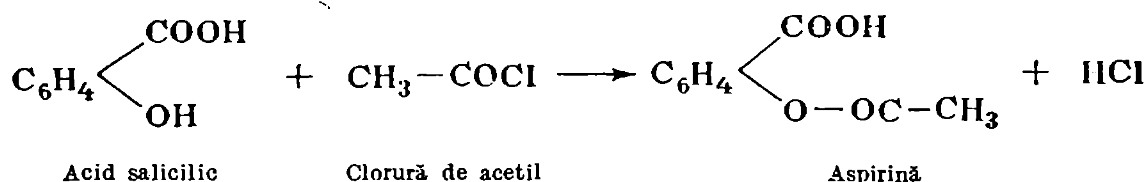
Acidul salicilic formează cu clorura ferică, chiar în soluţie alcoolică, o coloraţie violetă-intensă (spre deosebire de fenol, care nu dă această coloraţie în soluţie alcoolică). Prin reducere energică (cu sodiu în alcool amilic) formează acidul ciclohexanoncarboxilic şi, apoi, *acidul pimelic*:



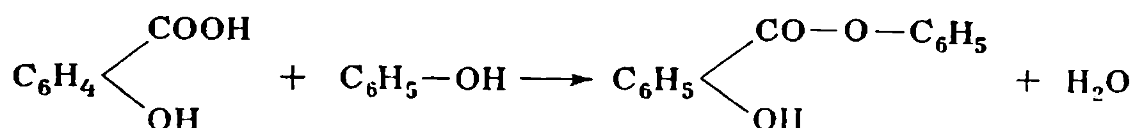
Acid salicilic Acid ciclohexanoncarboxilic Acid pimelic

Acidul salicilic are proprietăţi antiseptice, din care cauză este utilizat la conservarea unor alimente şi băuturi; în medicină este folosit drept medicament contra reumatismului, fie sub forma sării de sodiu, fie sub forma derivatului acetilic, cunoscut sub numele de *aspirină*. Aceasta

se prepară prin acțiunea clorurii de acetil sau a acetanhidridei asupra acidului salicilic; ea este *acid acetilsalicilic*:

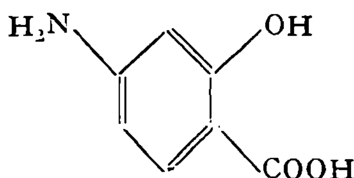


Esterul fenilic al acidului salicilic, *salolul*, care se poate prepara fie prin încălzirea acidului salicilic la 220°C, fie tratînd un amestec de acid salicilic și fenol cu oxiclorură de fosfor:



este folosit în medicină ca antiseptic intestinal.

În chemoterapia tuberculozei se folosește mult *acidul p-amino-salicilic* („PAS")



care se prepară din *m*-aminofenol și $KHCO_3$, după metoda Kolbe.

Esterul metilic al acidului salicilic, ca și esterul amilic și cel alilic, fiind substanțe odorante, se folosesc în parfumerie.

Prin cuplarea acidului salicilic cu *m*-nitroanilină se obține un colorant azoic, *galbenul de alizarină.*

Acidul 3,4-dihidroxibenzoic, $C_6H_3(OH)_2COOH$, sau *acidul protocatechic*, este cel mai reprezentativ acid dihidroxibenzoic. El se poate prepara prin topirea alcalină a unor tananți sau rășini naturale (benzoe, guajac etc.) sau prin metode generale de sinteză. Este o substanță cristalină, de culoare galbenă, care în stare anhidră se topește la 199°C. La temperatură mai înaltă se descompune în bioxid de carbon și pirocatechină.

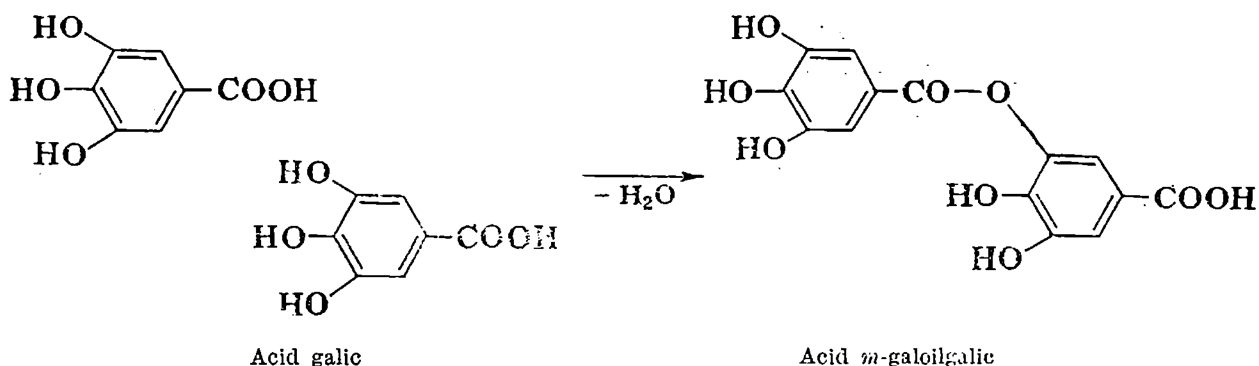
Acidul 3,4,5-trihidroxibenzoic, $C_6H_2(OH)_3COOH$, sau *acidul galic*, se găsește în stare liberă în unele plante: în ceai, în coaja de stejar și în gogoșile de ristic de pe frunzele de stejar etc.; este foarte răspîndit în natură sub formă de taninuri, din care se poate obține, fie prin hidroliză enzimatică, cu ajutorul unor mucegaiuri (care conțin enzima specifică *tanaza*), fie prin încălzire cu acizi diluați.

Acidul galic cristalizează în ace mătăsoase, puțin solubile în apă rece și foarte solubile în apă caldă și alcool. Cristalizează ca monohidrat; pierde însă apa de cristalizare la 120°C, iar la 222°C se topește, descompunîndu-se (în bioxid de carbon și pirogalol).

Acidul galic este un reducător puternic. El reduce soluția Fehling și, în mediu alcalin, absoarbe cu ușurință oxigenul din aer, colorîndu-se în galben-brun, din cauza formării unui produs de oxidare colorat, *galoflavina*.

Cu clorura ferică, acidul galic formează un precipitat albastru-negru, care se dizolvă într-un exces de clorură ferică, dînd o soluție verde. Pe această proprietate se baza folosirea acidului galic la prepararea cernelurilor.

Prin condensarea a două molecule de acid galic se formează un ester al acidului digalic, *acidul m-galoilgalic* sau *acidul m-digalic*.



Acid galic — Acid *m*-galoilgalic

Această esterificare nu se poate face însă direct. Întîi se protejează grupele —OH fenolice ale acidului galic prin acilare; acidul tricarbetoxigalic rezultat, parțial este trecut în clorură acidă și parțial este slab saponificat la acid dicarbetoxigalic. Din reacția dintre acești doi compuși rezultă derivatul pentametoxilat, care apoi este saponificat.

Acidul *m*-galoilgalic este o *depsidă*. Prin depside se înțeleg combinații rezultate din două sau mai multe molecule de acizi fenolici, unite între ele prin legături esterice (grupa carboxil a unei molecule este esterificată de grupa hidroxil a altei molecule). Numele lor vine de la *depsein*, care înseamnă a tăbăci, deoarece aceste substanțe au proprietăți asemănătoare taninurilor naturale.

TANINURI

Prin taninuri se înțeleg acele substanțe care prezintă proprietatea de a transforma pielea crudă în piele tăbăcită, deoarece cu proteinele și cu alcaloizii pot da precipitate insolubile și imputrescibile. Taninurile formează cu apa soluții coloidale polidisperse, astringente; cu clorura ferică dau colorații caracteristice verzi-albastre pînă la negru.

Deşi au proprietăţi comune, taninurile nu reprezintă o clasă de substanţe unitare, ci amestecuri de substanţe asemănătoare, greu de separat prin mijloace obişnuite. S-a găsit însă că taninurile au la bază acizi fenolici, îndeosebi acidul galic.

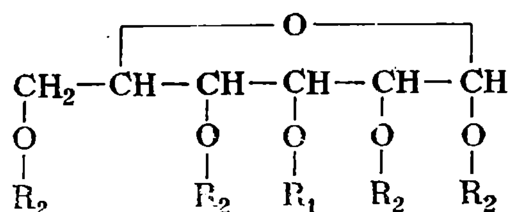
Din punct de vedere chimic, taniurile au fost înpărţite în două mari clase (*K. Freudenberg*, 1919): *taninuri hidrolizabile* şi *taninuri condensate* sau *catechinice*.

Taninurile hidrolizabile sînt de natură esterică; deci legătura între moleculele componente se face prin atomi de oxigen. Ele derivă de obicei de la acidul galic şi D-glucoză. Hidroliza se poate face prin încălzire cu acidul sulfuric sau pe cale fermentativă. Prin încălzire uscată, taninurile hidrolizabile dau pirogalol.

Dintre taninurile hidrolizabile, cele mai importante sînt galotaninurile şi elagotaninurile.

Galotaninurile au o compoziţie foarte complicată, care a putut fi cunoscută prin diferite cercetări fizico-chimice. Astfel, *E. Fischer* (1908) a reuşit să obţină, prin esterificarea D-glucozei cu acidul *m*-galoilgalic, produse foarte asemănătoare cu o varietate de tanin natural (taninul chinezesc), prin faptul că prezintă toate reacţiile caracteristice unui tanin: precipitarea unei soluţii de clei, coloraţia cu clorură ferică etc.

T a n i n u l c h i n e z e s c natural este un amestec de aproximativ nouă substanţe, care sînt glucoze esterificate în mod diferit, şi anume din cei cinci hidroxili ai glucozei, patru sînt esterificaţi cu acid *m*-digalic şi una cu acid galic, astfel încît, în medie, fiecărei molecule de glucoză îi revin nouă resturi de acid galic. Structura uneia dintre componente ar fi:



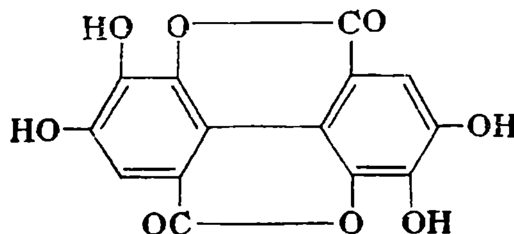
în care R_1 reprezintă restul de acid galic şi R_2, restul de acid digalic.

S-a reuşit separarea taninului chinezesc în fracţiuni ale căror soluţii apoase prezintă rotaţii optice specifice, variind de la 30 pînă la 158°.

T a n i n u l t u r c e s c, un alt tanin natural, are o compoziţie mult mai variată decît taninul chinezesc. Este format din esteri ai glucozei cu diferiţi acizi galici, care însă se deosebesc de cei din taninul chinezesc. S-a găsit că, în medie, la o moleculă de glucoză revin 5—6 molecule de acid galic.

În afară de acid galic, taninul turcesc mai conţine şi acid elagic.

Elagotaninurile sînt mult răspîndite în natură. Prin hidroliză acidă pun în libertate *acid elagic*. Acesta este un produs de dehidrogenare a acidului galic şi are structura:



Taninurile condensate nu sînt esteri; legăturile între nucleele componente se fac prin legături C—C. Ele nu sînt hidrolizabile nici pe cale enzimatică. Se pot descompune numai prin topire cu hidroxizi alcalini. Prin încălzire dau pirocatechină.

Cei mai importanţi reprezentanţi sînt taninurile catechinice care derivă de la catechină, prin condensare.

Taninurile sînt mult răspîndite în diferite plante. Cele hidrolizabile se găsesc în unele specii de stejar. Taninul chinezesc se obţine din gogoşile de ristic ale unui stejar din Asia orientală, iar cel turcesc din galele de Alep de pe crengile unui stejar din Asia Mică. Tot taninuri hidrolizabile sînt: *valoneea, sumachul, divi-divi, mirobalanul* etc., care se obţin din fructele sau frunzele unor arbori exotici, cum şi taniurile ce se obţin din *colţani* (ghindă de stejar). Taninurile condensate se găsesc în coaja şi lemnul stejarului din regiunile temperate, în coaja de castan sălbatic, de molid, de mesteacăn, precum şi în coaja arborilor exotici *quebracho, gambir, mimoza, mangrove* etc.

Taninurile se folosesc fie sub formă de coajă sau lemnul arborelui respectiv, fie sub formă de extracte, care se obţin prin tratarea lemnului, cojilor sau fructelor cu apă şi concentrarea soluţiilor pînă la consistenţă siropoasă sau pînă la uscare.

Tăbăcirea este un proces prin care pielea brută, expusă putrefacţiei, se transformă într-un material neputrescibil, flexibil şi cu mai multă rezistenţă mecanică.

Pielea brută este formată din trei straturi: *epiderma, derma* sau *cutisul* şi *subcutisul*. La tăbăcire interesează numai derma. Aceasta este formată din fibre de *colagen*, o materie proteică, legate între ele prin *coriină*, o proteidă (v. „Proteine"). Coriina se îndepărtează în timpul tratamentelor premergătoare tăbăcirii, o dată cu epiderma şi subcutisul.

Pielea brută conţine pînă la 70% apă. Această apă este fixată de macromoleculele de proteină prin legături de hidrogen.

Scopul tăbăcirii este de a introduce molecule de tanin în locul moleculelor de apă; prin tăbăcire, fibrele de colagen se înconjură cu un strat protector de tanin. Fixarea taninului pe fibra de colagen se face prin condensare (formare de legături covalente între proteină şi tanin), sau prin formare de săruri, sau prin legături de hidrogen.

Prin aceasta, taninul împiedică lipirea între ele a fibrelor de colagen, care s-ar produce în timpul uscării pielii brute prin îndepărtarea apei ce îmbibă pielea. Ca urmare, pielea tăbăcită este flexibilă şi nu rigidă ca pielea uscată; ea are de asemenea rezistenţă mecanică. Cantitatea de materie tanantă introdusă în piele ajunge chiar la 50% din greutatea pielii tăbăcite uscate, astfel încît materiile tanante sînt adevărate materii prime ale industriei de tăbăcărie.

Taninurile sintetice fiind puternic acide se fixează de obicei de grupele bazice ale fibrelor de colagen, sub formă de săruri.

Procesul de tăbăcire cuprinde trei operaţii; pregătirea pieilor, tăbăcirea propriu-zisă şi finisarea pieilor tăbăcite.

Pregătirea pieilor constă în introducerea pieilor spălate şi curăţite în vase cu lapte de var — operaţie numită *cenuşerit* — unde stau un timp, după care sînt rase cu cuţite, pentru îndepărtarea rămăşiţelor de carne, a părului şi a epidermei. Urmează pregătirea pentru tăbă-

cire: pieile sînt ținute într-o soluție acidulată (acid clorhidric, sulfuric, formic, acetic etc.), operație numită *decalcificare*. A treia operație și foarte importantă este *samaua*, care se face pe cale fermentativă. Ea are rolul de a dizolva proteinele nefibroase și să umfle țesuturile pentru a fi apte de a primi tanantul. În această stare pielea se numește *piele gelatină*.

Tăbăcirea propriu-zisă se poate face în mai multe moduri.

a) Tăbăcirea cu taninuri vegetale. Pieile brute sînt pregătite și lăsate mai mult timp în gropi, unele peste altele, despărțite prin straturi de material tanant vegetal: coajă de stejar, de molid, colțani etc. tăiat în bucăți. Operația se repetă de cîteva ori. Tăbăcirea în modul acesta durează pînă la doi ani.

Pentru scurtarea timpului de tăbăcire, pieile brute sînt tratate cu extracte tanante (obținute din arbori exotici), în butoaie rotative.

b) Tăbăcirea minerală. În acest procedeu, drept tanant se folosesc săruri metalice, de exemplu alaun, sulfat de aluminiu, dar mai ales săruri de crom. Tăbăcirea cu săruri de crom se efectuează într-un timp cu mult mai scurt decît cu extracte tanante.

c) Tăbăcirea cu grăsimi. Pieile sînt tratate cu anumite grăsimi, mai ales untură de pește, și lăsate la aer; prin oxidarea acizilor nesaturați din grăsimi, pielea devine moale și poate fi spălată cu apă.

d) Tăbăcirea cu taninuri sintetice. Unii compuși chimici, cum sînt cei obținuți prin condensarea formaldehidei cu fenoli sau cu sulfonați, au proprietăți tanante. Ei se folosesc în ultimul timp în amestec cu taninuri naturale, mai rar singuri. Leșia bisulfitică rămasă de la fabricarea celulozei conține acizi ligninsulfonici, care au de asemenea acțiune tanantă.

Taninurile sintetice nu pot înlocui complet pe cele naturale, deoarece acțiunea lor de tăbăcire nu este totală; de aceea ele se întrebuințează în amestec cu taninuri naturale, adică folosesc ca *tananți auxiliari*.

Finisarea pieilor tăbăcite este ultima etapă a tăbăcirii și constă în vopsire, ungere, întindere, apretare etc., adică operațiile care dau pielii tăbăcite aspect exterior.

La noi în țară, institutele de cercetări ale industriei noastre au rezolvat problema fabricării tananților sintetici care să înlocuiască importul de tananți vegetali. De asemenea, în primul cincinal a fost construită și pusă în funcțiune fabrica de tananți „Argeșul", care produce taninuri pe bază de materii prime indigene.

COMBINAȚII HIDROXI-CARBONILICE (HIDROXI-ALDEHIDE ȘI HIDROXI-CETONE)

Hidroxi-aldehidele și hidroxi-cetonele formează o clasă vastă de combinații organice, foarte răspîndite în natură, avînd deosebită importanță biologică. Aceste combinații conțin în molecula lor atît grupe carbonil, cît și grupe hidroxil. Existența concomitentă a unor asemenea grupe se manifestă asupra proprietăților generale ale substanțelor conducînd la însușiri distincte, proprii produșilor din această clasă.

Cea mai simplă hidroxi-aldehidă este *glicoladehida*, $CH_2OH-CHO$. Omologul superior este *glicerinaldehida*, $CHO-CHOH-CH_2OH$, un derivat de oxidare al glicerinei, ca și *dihidroxiacetona*, $CH_2OH-CO-CH_2OH$. Mai importante sînt însă combinațiile din această clasă care derivă de la acoolii polihidroxilici superiori, la care una din grupele hidroxil este oxidată la o grupă carbonil. Ele sînt cunoscute sub numele generic de *hidrați de carbon*.

Acest nume a fost dat pe baza faptului că, încă de mult, *Lavoisier*, *Gay-Lussac*, *Thénard* și alții au observat că aceste combinații conțin, pe

lîngă carbon, elementele hidrogen și oxigen în același raport ca în molecula apei. Astfel, considerîndu-se ca exemplu molecula glucozei, $C_6H_{12}O_6$, s-a observat că raportul între C, O, H este $C_6(H_2O)_6$), după cum și molecula zaharozei, $C_{12}H_{22}O_{11}$, poate fi considerată $C_{12}(H_2O)_{11}$. Ca urmare, compoziția hidraților de carbon a fost generalizată în formula $C_n(H_2O)_m$, ceea ce justifică denumirea de hidrați de carbon. Această denumire s-a dovedit a fi improprie cînd, ulterior, s-a constatat că există hidrați de carbon a căror compoziție nu se poate încadra în formula dată. Deși s-au propus alte denumiri pentru această categorie de combinații organice, termenul de hidrați de carbon a rămas valabil pînă astăzi.

HIDRAȚI DE CARBON

Hidrații de carbon au fost numiți și *zaharuri* sau *glucide*, deoarece reprezentanții lor cei mai cunoscuți — glucoza, fructoza etc. — au gust dulce. Chiar substanțe ca amidonul sau celuloza, care nu au gust dulce, au fost încadrate în această clasă, din cauza analogiei structurale pe care o au cu substanțele dulci.

Hidrații de carbon se împart în trei mari clase : *monozaharide*, *oligozaharide* și *polizaharide*.

MONOZAHARIDE

Monozaharidele pot fi considerate produse de oxidare a unor alcooli polihidroxilici. După cum a fost oxidată o grupă de alcool primar sau de alcool secundar, rezultă o grupă aldehidică sau o grupă cetonică, adică hidroxi-aldehide sau hidroxi-cetone. Ca urmare, se deosebesc : monozaharide cu grupă aldehidică, numite *aldoze*, și monozaharide cu grupă cetonică, numite *cetoze*.

După numărul de atomi de carbon din moleculă, monozaharidele se împart în *trioze*, *tetroze*, *pentoze*, *hexoze*, *heptoze* etc. Se observă că numele combinației se formează adăugînd la cuvîntul *oză* perifixul ce indică numărul atomilor de carbon din moleculă.

Poziția diferitelor grupe funcționale din moleculă se notează prin numere de la un capăt al catenei, astfel încît grupa carbonil să fie notată cu numărul cel mai mic posibil.

Printre monozaharidele, cele mai importante sînt hexozele, și anume glucoza, care este o aldo-hexoză, și fructoza, care este o ceto-hexoză.

Structura monozaharidelor. Se va studia întîi structura hexozelor ; aceasta fiind cunoscută, se va putea deduce apoi structura celorlalte monozaharide, pe baza legăturii generice care există între aceste substanțe.

— Formula empirică a hexozelor este $C_6H_{12}O_6$, formulă dedusă din datele de analiză și din masa moleculară.

— Hexozele conţin o catenă normală de şase atomi de carbon (dovadă că prin hidrogenarea lor cu acid iodhidric, la temperaturi ridicate, se obţine 2-iodhexan, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CHJ-CH_3$).

— Hexozele conţin cinci grupe hidroxil, ceea ce s-a dovedit prin tratare cu acetanhidridă, cînd rezultă un derivat pentaacetilat (ester), precum şi prin metilare în mediu alcalin, cînd se obţine un derivat pentametilat (eter).

— Hexozele conţin o grupă carbonil, deoarece dau multe reacţii analoge aldehidelor şi cetonelor. Poziţia grupei carbonil în moleculă poate fi determinată prin reacţia de condensare a hexozei cu acid cianhidric; se obţine un nitril, care — prin hidroliză — poate fi trecut într-un acid-alcool, iar acesta, prin reducere într-un acid saturat. De exemplu, glucoza, prin aceste reacţii, trece în acid heptanoic normal:

$$CH_2OH-(CHOH)_4-CHO \xrightarrow{+HCN} CH_2OH-(CHOH)_4-CHOH-CN \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O}$$

$$CH_2OH-(CHOH)_5-COOH \xrightarrow{\text{reducere}} CH_3-(CH_2)_5-COOH$$

pe cînd fructoza dă un acid ramificat, şi anume acidul 2-metilhexanoic:

$$CH_2OH-(CHOH)_3-CO-CH_2OH \xrightarrow{+HCN} CH_2OH-(CHOH)_3-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}(OH)-CH_2OH \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O}$$

$$CH_2OH-(CHOH)_3-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}(OH)-CH_2OH \xrightarrow{\text{reducere}} CH_3-(CH_2)_3-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

Prin urmare, glucoza este o pentahidroxi-aldehidă-(1), iar fructoza, o pentahidroxi-cetonă-(2).

— Sînt însă o serie de reacţii ale combinaţiilor carbonilice obişnuite care nu se întîlnesc la hexoze. De exemplu, hexozele nu reacţionează cu sulfit acid de sodiu şi nu dau coloraţie cu fucsina decolorată cu SO_2 (reactivul Schiff). De asemenea, dacă hexozele sînt metilate, iar derivaţii pentametilaţi sînt încălziţi cu un acid diluat, atunci o grupă metil se scindează, pe cînd celelalte patru grupe sînt rezistente faţă de acizi, proprietate comună cu eterii. De aici se deduce că din cele cinci grupe hidroxil, una se deosebeşte de celelalte, iar grupa carbonil nu manifestă toate proprietăţile sale.

S-a admis că în hexoze, patru grupe hidroxil sînt grupe alcoolice adevărate, care dau reacţiile caracteristice alcoolilor (de exemplu formare de eteri), pe cînd a cincea grupă hidroxil apare în urma adiţiei unui proton la oxigenul carbonilic, concomitent cu închiderea unui ciclu. Procesul, asemănător adiţiei alcoolilor la aldehide, cînd se formează semiacetali, este cunoscut pentru γ- sau δ-hidroxi-aldehidele de forma:

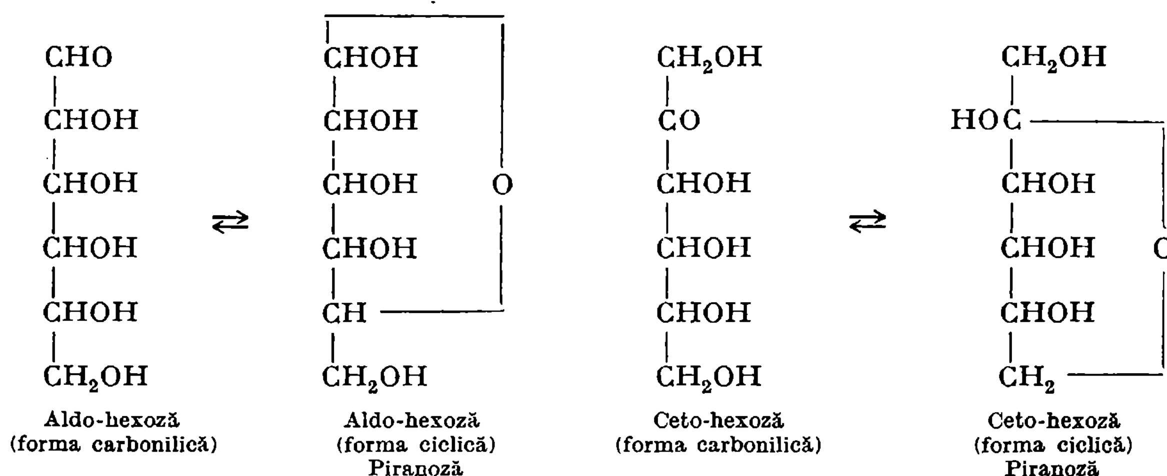
$$\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}-CH_2-CH_2-CH{=}O \rightleftarrows \underbrace{CH_2-CH_2-CH_2-\overset{\displaystyle OH}{\overset{/}{CH}}}_{\displaystyle \text{———O———}}$$

Hidroxilul astfel format poartă denumirea de *semiacetalic* sau *glucozidic*.

Prin formularea ciclică se explică atît dispariția anumitor reacții caracteristice funcției carbonilice, cît și apariția unui hidroxil cu proprietăți deosebite. De pildă, acest hidroxil formează direct cu CH_3OH un eter (pe cînd pentru eterificarea celorlalți este nevoie de CH_3J), iar eterul format hidrolizează ușor, proprietate întîlnită la derivații acetalici.

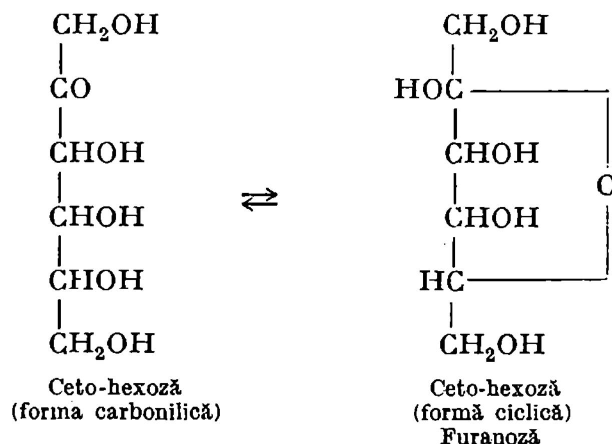
Formularea ciclică a monozaharidelor a fost propusă de *Tollnes* (1884) și admisă de *E. Fischer* (1912). Natura ciclului a fost stabilită de *W. Haworth* (1926).

Ciclul obișnuit întîlnit la aldo- și ceto-hexoze este format din șase atomi, din care cinci atomi de carbon (C_1 pînă la C_5 la aldoze, respectiv C_2 pînă la C_6 la cetoze) și un atom de oxigen. Acest ciclu se numește *piranic*, iar monozaharida respectivă este o *piranoză*, fiindcă derivă de la piran, respectiv de la tetrahidropiran :



Aldo-hexoză (forma carbonilică) — Aldo-hexoză (forma ciclică) Piranoză — Ceto-hexoză (forma carbonilică) — Ceto-hexoză (forma ciclică) Piranoză

Uneori se întîlnește și un ciclu format din cinci atomi, din care patru atomi de carbon (C_1 pînă la C_4 sau C_2 pînă la C_5) și un atom de oxigen. Acest ciclu se numește *furanic*, iar monozaharida respectivă este o *furanoză*, fiindcă derivă de la furan, respectiv de la tetrahidrofuran :



Ceto-hexoză (forma carbonilică) — Ceto-hexoză (formă ciclică) Furanoză

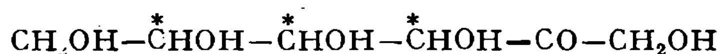
În stare liberă, hexozele au formă piranozică. În soluția unor hexoze se pare că există însă un echilibru între forma furanozică și cea piranozică, iar trecerea de la o formă la alta se face prin intermediul formei carbonilice obișnuite. De obicei, echlilbrul este deplasat spre forma piranozică. Concentrația formei carbonilice din soluție este foarte mică; de aceea, hexozele în soluție nu dau toate reacțiile caracteristice grupei carbonil (de exemplu, aldo-hexozele nu dau combinații bisulfitice, nici reacții de culoare cu reactivul Schiff).

Prezența unui echilibru în soluție apoasă a unei monozaharide explică modificarea rotației specifice pe care o manifestă monozaharidele.

— Aldohexozele conțin patru atomi de carbon asimetrici:



și ca urmare ar trebui să existe $2^4 = 16$ stereoizomeri (= 8 perechi de antipozi), pe cînd cetohexozele, avînd trei atomi de carbon asimetrici:



pot avea $2^3 = 8$ stereoizomeri (= 4 perechi de antipozi). Toți stereoizomerii formulați teoretic, ai monozaharidelor se cunosc (fie că există în natură, fie că au fost sintetizați).

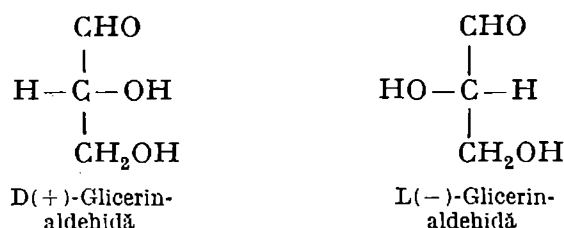
Deși devierea planului luminii polarizate este o proprietate importantă a unei substanțe, ea totuși nu este totdeauna caracteristică pentru determinarea configurației substanței respective. Sînt substanțe care au aceeași configurație, însă nu același sens de rotație. De exemplu, izomerul dextrogir al glicerinaldehidei trece prin oxidare în acid gliceric, care are deci aceeași configurație; acidul gliceric este însă levogir. În schimb, sărurile acidului gliceric sînt dextrogire.

Configurația diferiților antipozi ai monozaharidelor a fost stabilită pe bază de înrudire configurativă cu alte substanțe.

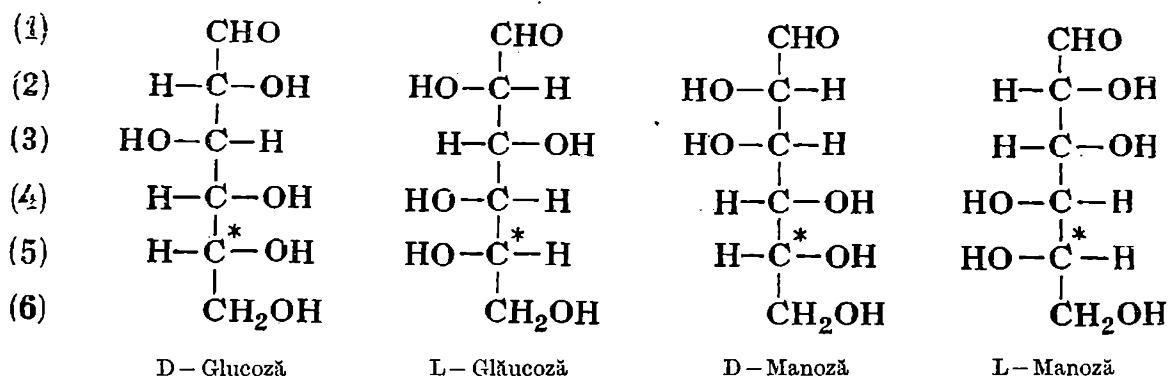
E. Fischer a ales, în mod convențional, glucoza naturală, (+)-glucoza, drept substanță standard și a stabilit înrudirea configurativă a altor monozaharide în raport cu ea. S-a hotărît să se folosească literele *d* și *l* pentru indicarea înrudirii configurative a monozaharidelor cu glucoză dextrogiră sau levogiră, rămînînd ca prin (+) și (—) să se indice sensul de rotație efectiv al substanței. De exemplu, fructoza naturală, care are o configurație înrudită cu a (+)-glucozei, dar rotește planul luminii polarizate spre stînga, se notează d(—)-fructoză.

Cum însă glucoza are o structură prea complicată pentru a servi drept criteriu s-a hotărît să se compare configurația atomului de carbon asimetric cel mai îndepărtat de grupa carbonil din molecula monozaha-

ridei, cu configurația atomului de carbon asimetric al glicerinaldehidei, ea fiind cea mai simplă hidroxi-aldehidă cu un atom de carbon asimetric (*Wohl* și *Freudenberg*). În mod convențional, s-a stabilit ca forma dextrogiră a glicerinaldehidei să fie reprezentată printr-o formulă ce are hidroxilul atomului de carbon asimetric figurat în dreapta, iar forma levogiră, printr-o formulă cu acest hidroxil la stînga:



Astfel, toate monozaharidele în a căror moleculă atomul de carbon asimetric cel mai îndepărtat de grupa carbonil (penultimul atom de carbon din moleculă) are aceeași configurație cu atomul de carbon asimetric D (+)-glicerinaldehidei, sînt desemnate cu litera D, iar cele al căror ultim atom de carbon asimetric are configurația atomului de carbon asimetric al L(—)-glicerinaldehidei, sînt desemnate cu litera L. Acești produși aparțin deci la două serii distincte, D și L, în raport cu configurația spațială a atomului asimetric din molecula glicerinaldehidei.



Deși teoria prevede existența a 16 izomeri optici ai aldohexozelor, s-a constatat că pentru fiecare din acești izomeri mai pot apare încă, două forme, care se pot transforma una în alta. Existența lor a fost descoperită cu prilejul studiului rotației specifice a soluțiilor de glucoză. Dacă se dizolvă în apă D-glucoza (glucoza obișnuită) obținută prin cristalizare din soluție apoasă, se observă că rotația specifică variază, și anume: ea scade în timp de cîteva ore de la $[\alpha]_D^{20}$ 112° în soluție proaspătă pînă la o valoare constantă de 52,5°. Fenomenul se numește *mutarotație*.

Dacă însă se dizolvă în apă D-glucoză obținută prin cristalizare în alt dizolvant decît apa, cum este piridina sau acidul acetic, se observă de asemenea mutarotația, dar rotația specifică crește de la 18,7°, în solu-

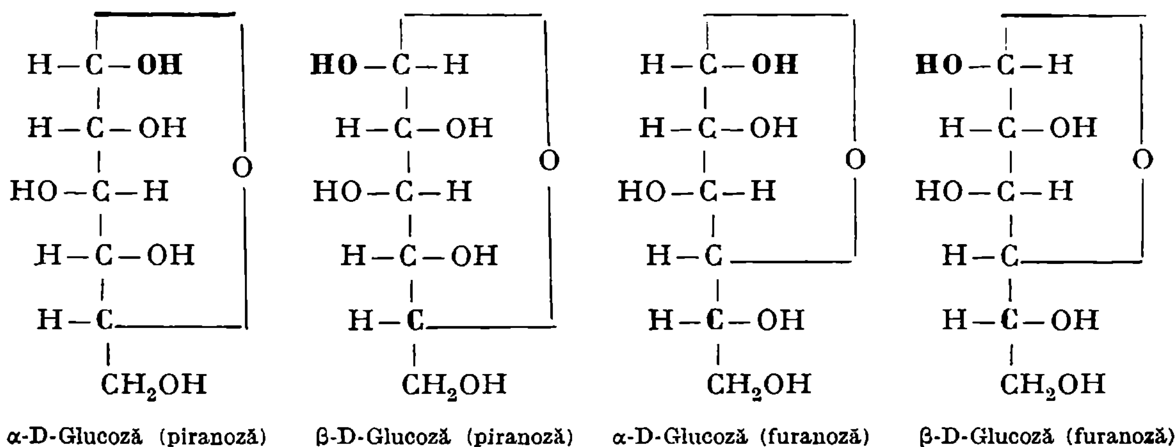
ție proaspătă, pînă la valoarea constantă de 52,5°. Cele două forme ale D-glucozei sînt notate cu α și β.

Explicația constă în faptul că în soluția cu rotația specifică 52,5° există un echilibru între cele două forme ale D-glucozei. La cristalizare, din soluție se separă α-D-glucoza sau β-D-glucoza, după condițiile în care se produce cristalizarea. Astfel, dacă dizolvantul este apa, se separă întîi α-D-glucoza, aceasta fiind mai puțin solubilă în apă decît β-D-glucoza. Prin separarea prin cristalizare a unei cantități de α-D-glucoză din soluție, echilibrul între cele două forme se strică și, pentru restabilirea lui, o parte din forma β se transformă în forma α. În modul acesta, pe măsură ce cristalizarea înaintează, mereu noi cantități de forma β trec în forma α, astfel încît, în cele din urmă, toată D-glucoza cristalizează în forma α. De aceea, aceasta este forma obișnuită sub care se găsește D-glucoza astfel cristalizată.

Schimbîndu-se natura dizolvantului, folosind de data aceasta un dizolvant în care forma β este mai greu solubilă, cum este acidul acetic sau piridina, din soluție va cristaliza forma β.

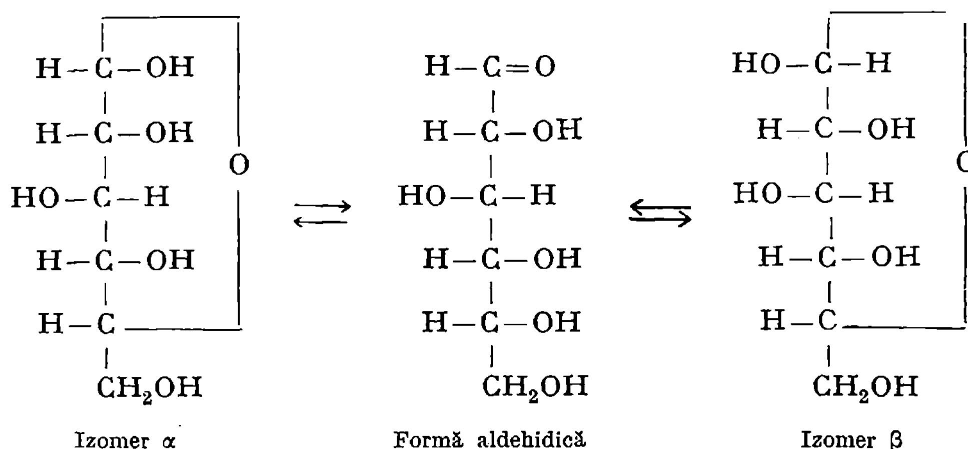
Izomeria α-D-glucozei și β-D-glucozei este de natură sterică. După cum s-a arătat, în soluție predomină formele ciclice ale monozaharidelor; or, prin formarea semiacetalului în urma migrării protonului din grupa OH la atomul de oxigen al grupei $>C=O$, atomul de carbon C_1 devine al cincilea carbon asimetric; ca urmare, pentru fiecare din cei 16 izomeri prevăzuți de teorie (datorită celor patru atomi de carbon C_2,C_3,C_4,C_5 asimetrici din moleculă) vor apare încă două forme, α și β, care se deosebesc numai prin poziția spațială a hidroxilului semiacetalic (hidroxil glicozidic). Așa se explică de ce aldo-hexozele nu au $2^4 = 16$ izomeri, ci $2^5 = 32$ izomeri.

S-a hotărît să se considere drept forma α, forma în care hidroxilul glicozidic este figurat de aceeași parte cu hidroxilul secundar al penultimului atom de carbon din moleculă (care determină înrudirea cu glicerinaldehida). De exemplu, în cazul glucozei:



α-D-Glucoză (piranoză) β-D-Glucoză (piranoză) α-D-Glucoză (furanoză) β-D-Glucoză (furanoză)

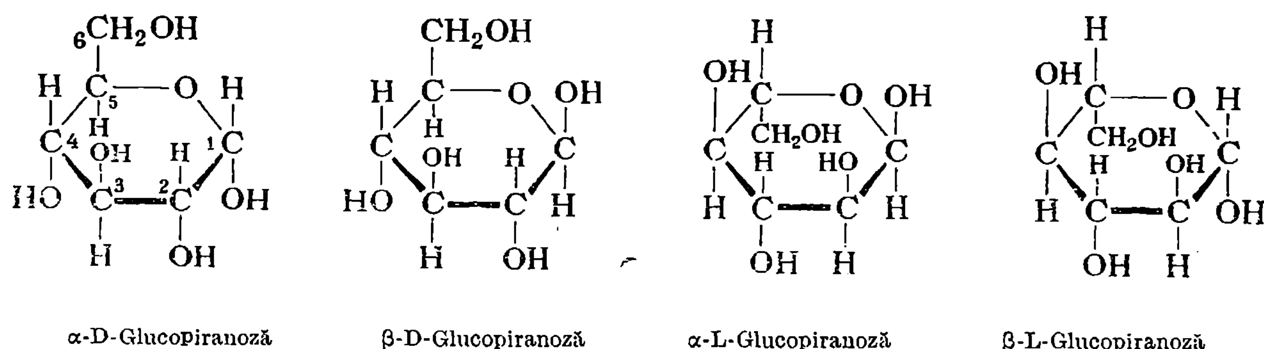
Trecerea izomerului α în izomerul β, și invers, în soluție se face prin intermediul formei aldehidice :



Izomer α Formă aldehidică Izomer β

Existența în soluția unei monozaharide a formei carbonilice în echilibru cu formele de semiacetal explică reacțiile specifice pe care le dau monozaharidele.

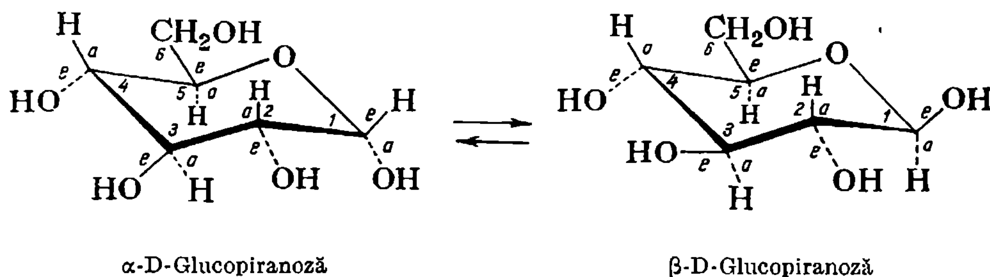
Pentru a da o imagine mai clară a structurilor ciclice ale monozaharidelor, *W. N. Haworth* a propus utilizarea *formulelor perpespectivice* (în care ciclul piranozic sau furanozic este considerat perpendicular pe planul hîrtiei) :


α-D-Glucopiranoză β-D-Glucopiranoză α-L-Glucopiranoză β-L-Glucopiranoză

Dacă se consideră planul format de către cei cinci atomi de carbon asimetrici și atomul de oxigen care închide ciclul, se observă că, în cazul formei α, grupele —OH de la atomii de carbon C_1 și C_2 sînt de aceeași parte a planului, pe cînd la formele β, grupele —OH sînt de o parte și de alta a planului.

Cercetări recente au arătat că ciclul piranozic din hexoze nu este plan, ci — similar derivaților ciclohexanului — se găsește în forma *scaun*, favorizată din punct de vedere energetic. Ca urmare se poate

atribui α-D- și β-D-glucopirazonei formulele de conformație (*Reeves*, 1950):



α-D-Glucopiranoză β-D-Glucopiranoză

În formele scaun, substituenții se găsesc fie axial (*a*), fie ecuatorial (*e*). Se observă că α-D-glucoză corespunde formei 1,2-*cis*, pe cînd β-D-glucoză, formei 1,2-*trans*.

Pentru formularea obișnuită a monozaharidelor se folosesc însă formulele aciclice, sau ciclice plane.

Răspîndire în natură. Monozaharidele sînt foarte răspîndite în natură, atît în stare liberă, cît și în formă combinată. Produsele naturale — fructele — conțin cantități importante de glucoză, fructoză etc. Zahărul, amidonul, celuloza etc. sînt produși de condensare a monozaharidelor, din care acestea se pot obține prin hidroliză. Glicozidele, foarte răspîndite în lumea vegetală, sînt combinații ale monozaharidelor cu diferite alte substanțe, de exemplu alcooli și fenoli. O clasă de derivați ai monozaharidelor sînt substanțele tanante din categoria galotaninurilor.

Metode de preparare. Prepararea monozaharidelor prin sinteză este o problemă dificilă, avînd în vedere marele număr de izomeri posibili. Există totuși cîteva metode puse la punct.

1. *Hidroliza oligo- și polizaharidelor* conduce la obținerea de monozaharide. Astfel, prin hidroliza amidonului se obține glucoza:



$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$$

Metoda se aplică în măsura în care monozaharidele nu se găsesc ca atare.

2. *Oxidarea alcoolilor polihidroxilici superiori* duce la aldoze sau cetoze. De exemplu, prin oxidarea manitolului, $CH_2OH-(CHOH)_4-CH_2OH$, se obține o aldo-hexoză, manoza, $CH_2OH-(CHOH)_4-CHO$, și o ceto-hexoză, fructoza, $CH_2OH-(CHOH)_3-CO-CH_2OH$.

3. *Acțiunea apei de var asupra formaldehidei* (*Butlerov*, 1861, și *Loew*, 1886) sau asupra unui amestec de glicerinaldehidă și dihidroxiacetonă rezultat prin oxidarea glicerinei (*E. Fischer*), a dus la obținerea unui amestec complex de diferite monozaharide, cu aspect de sirop, care conține atît aldoze, cît și cetoze, rezultate probabil din acestea în urma unor transpoziții. (Formarea monozaharidelor din aldehidele menționate se face prin condensări aldolice.) Dintr-un asemenea sirop, E. Fischer a separat o osazonă cristalizată, anume α-*fenilacrosazona*, care, la acțiunea unui

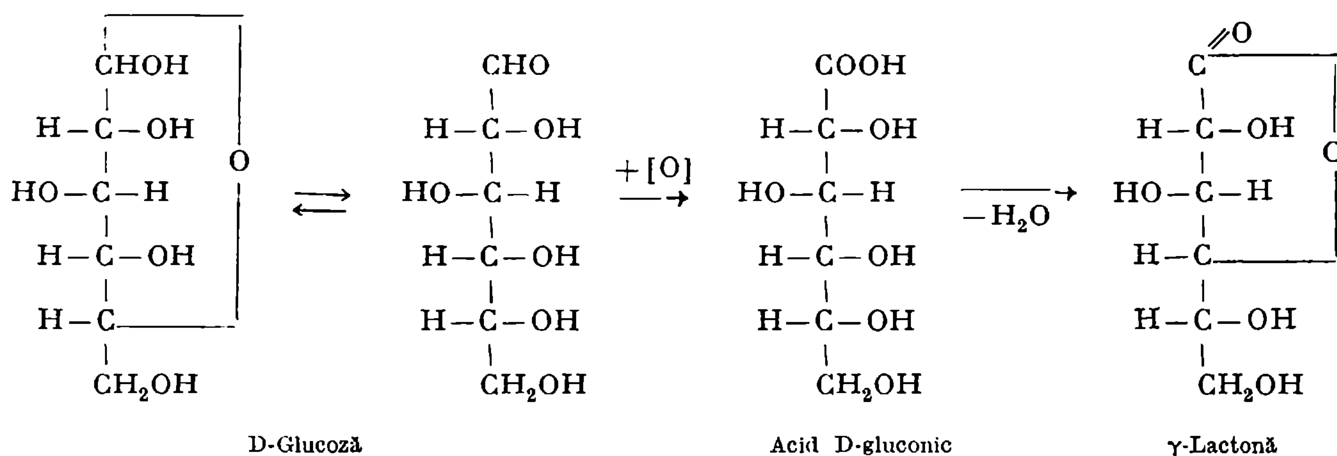
acid, trece în osonă; aceasta poate fi redusă apoi la $(\pm)$-fructoza (α-acroza). Din $(\pm)$-fructoză s-a obţinut apoi, prin diferite reacţii, unele din monozaharidele existente în natură (D-manoză, D-glucoză, D-fructoză).

Proprietăţi. Toate monozaharidele sînt substanţe neutre, cristaline, solubile în apă, mai greu solubile în alcool şi insolubile în eter, cloroform etc. Ele au gust dulce; există însă monozaharide fără gust sau cu gust amărui. Soluţiile monozaharidelor naturale prezintă activitate optică. O constantă caracteristică a lor este rotaţia specifică.

Prin încălzire, monozaharidele se caramelizează şi apoi se carbonizează.

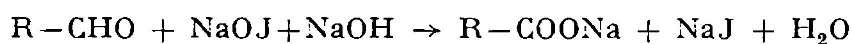
1. *Reducerea în condiţii blînde* (cu amalgam de sodiu, în mediu acid, sau cu hidrogen, în prezenţă de catalizatori) transformă monozaharidele în *alcooli polihidroxilici superiori respectivi*. De exemplu, din hexoze se obţin hexitoli, din pentoze se obţin pentitoli etc.

2. *Oxidarea în condiţii blînde* (tratare cu apă de clor sau apă de brom) transformă monozaharidele fără să degradeze molecula. Astfel, apa de brom sau iodul transformă aldozele în *acizi aldonici*, de exemplu D-glucoza în acid D-gluconic, $HOOC-(CHOH)_4-CH_2OH$. Acizii aldonici, fiind hidroxi-acizi, trec uşor în γ-lactone (prin eliminarea unei molecule de apă la încălzire):



D-Glucoză Acid D-gluconic γ-Lactonă

Oxidarea iodometrică, în mediu alcalin:



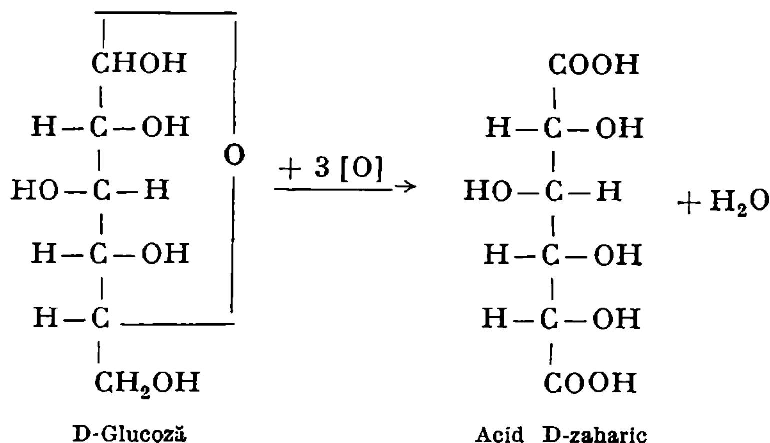
$$R-CHO + NaOJ + NaOH \rightarrow R-COONa + NaJ + H_2O$$

stă la baza dozării cantitative a aldozelor.

Cetozele nu reacţionează cu apa de brom în aceleaşi condiţii.

La oxidare *energică* (cu acidul azotic concentrat) se oxidează atît grupa aldehidică, cît şi grupa de alcool primar, cu formare de acizi dicarboxilici, numiţi *acizi zaharici*. De exemplu, D-glucoza este oxidată în modul acesta

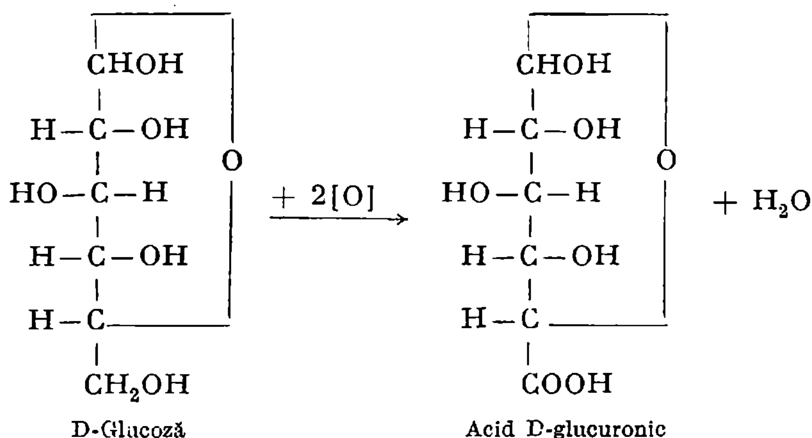
în acid D-glucozaharic, numit şi acid D-zaharic, HOOC$-$(CHOH)$_4-$COOH :



D-Glucoză Acid D-zaharic

Cetozele, prin tratare cu acid azotic concentrat, formează mai mulți acizi, prin ruperea moleculei de monozaharidă.

În cazul aldozelor care au grupa carbonil şi toate grupele de alcool secundar protejate – de exemplu prin esterificare – numai grupa $-CH_2OH$ liberă este transformată prin oxidare în grupa $-$COOH ; grupele protejate pot fi puse din nou în libertate. Acizii derivați din aldoze care au numai grupa de alcool primar, $-CH_2OH$, oxidată la grupa $-$COOH se numesc *acizi uronici*. De exemplu, de la D-glucoză derivă acidul D-glucuronic, CHO$-$(CHOH)$_4-$COOH :



D-Glucoză Acid D-glucuronic

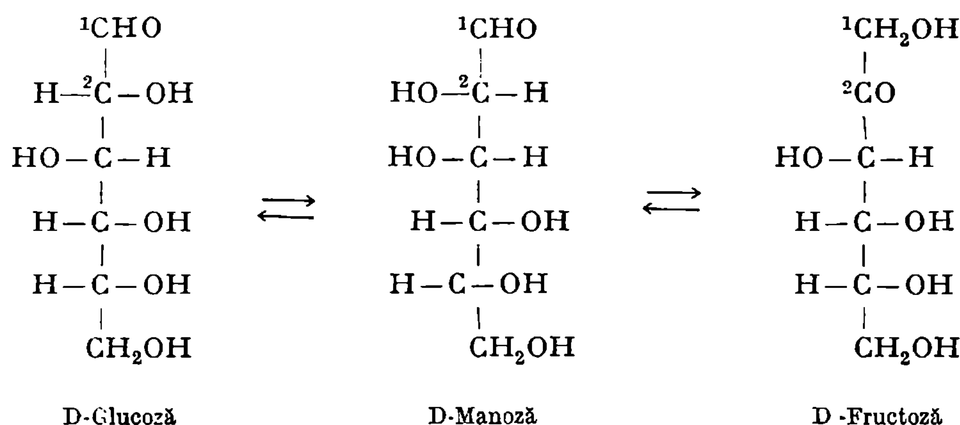
Acizii uronici au proprietăți asemănătoare cu aldozele de la care au provenit.

Fiind uşor oxidabile, monozaharidele sînt reducătoare, ca oricare hidroxi-aldehidă sau hidroxi-cetonă. Astfel, reduc oxidul de argint, în soluție amoniacală, pînă la argint metalic (oglinda de argint) ; sulfatul de cupru, la oxid cupros (în soluție Fehling) etc.

3. *Hidroxizii alcalini* reacționează diferit cu monozaharidele.

Hidroxizii alcalini *diluați* sau bazele organice slabe (ca piridina sau chinolina) produc la cald o izomerizare a hidraților de carbon. De exemplu, tratînd D-glucoza cu o soluție diluată de hidroxid alcalin se formează un

amestec de D-glucoză, D-manoză și D-fructoză, în echilibru de: 66,5% D-glucoză, 2,5% D-manoză, 31% D-fructoză:



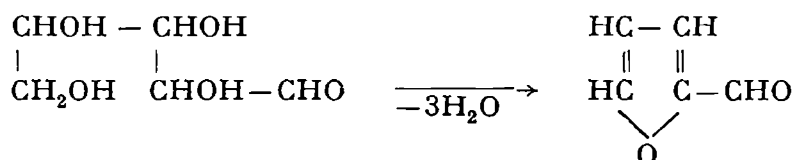
De asemenea, D-fructoza sau D-manoza, supuse aceluiași tratament, se transformă în același amestec în echilibru.

Se observă că D-manoza și D-glucoza, care sînt aldo-hexoze, și D-fructoza, care este o ceto-hexoză, se deosebesc între ele numai prin atomii de carbon C_1 și C_2; ele vor da deci osazone identice. Monozaharidele care se deosebesc între ele numai prin configurația atomilor de carbon C_1 și C_2 se numesc *epimeri*.

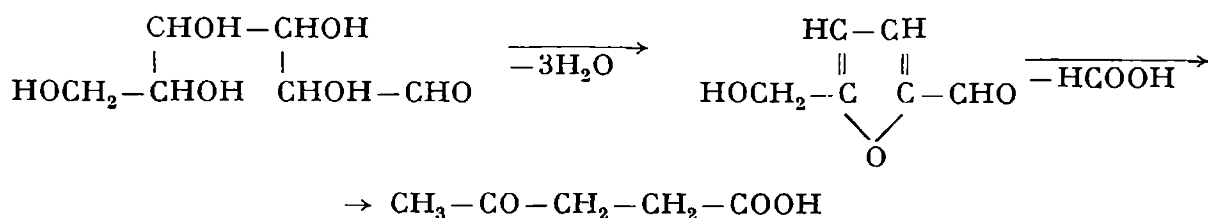
Deci, prin tratarea unei monozaharide cu un hidroxid alcalin diluat se produce o inversare a configurației atomului de carbon C_2 (glucoză-manoză) și o transpoziție a grupei >CO (manoză — fructoză). Această transformare este cunoscută sub numele de *transpoziție Lobry de Bruyn-van Eckenstein* (1895).

Hidroxizii alcalini *concentrați*, la cald, transformă monozaharidele în rășini (soluțiile de monozaharide întîi se îngălbenesc și apoi devin brune).

4. *Acizii minerali concentrați* deshidratează pentozele și hexozele, la cald. Din pentoze rezultă o combinație heterociclică, *furfurolul*:

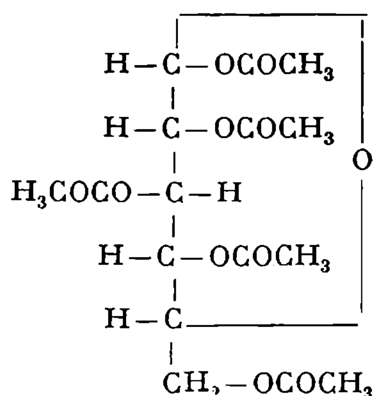


iar din hexoze rezultă un hidroximetilfurfurol, care, sub influența acidului mineral, pierde o moleculă de acid formic și trece în *acid levulic*:

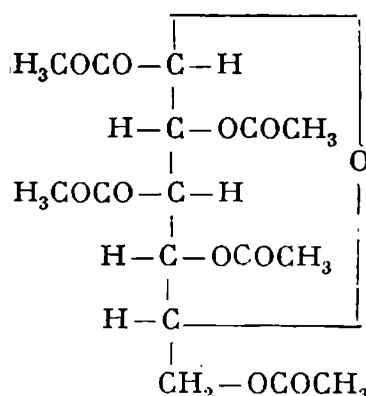


Aceste reacții se folosesc la identificarea pentozelor și hexozelor.

5. *Esterificarea grupelor hidroxil ale monozaharidelor* se poate realiza prin tratare cu anhidridă acetică (în prezenţă de baze). Astfel, cu D-glucoza în prezenţă de clorură de zinc, la 0°C, rezultă izomerul α al pentaacetatului de D-glucoză (numit şi pentaacetil-D-glucoză), iar în prezenţă de acetat de sodiu, la fierbere, rezultă izomerul β :



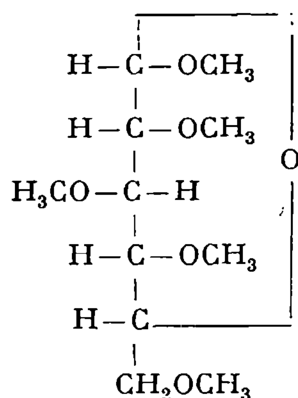
Pentaacetat de- α-D-glucoză



Pentaacetat- de β-D-glucoză

Prin hidroliza esterilor rezultă monozaharida iniţială.

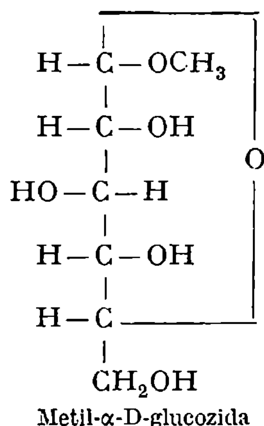
6. *Eterificarea grupelor hidroxil* se face diferit, după condiţiile de reacţie. Prin *metilarea* hidraţilor de carbon (cu iodmetan, în prezenţă de oxid de argint, sau cu sulfat de metil, în mediu alcalin) se pot eterifica toate grupele —OH ale monozaharidelor, obţinîndu-se un derivat pentametilat. De exemplu, D-glucoza formează pentametil-D-glucoză :

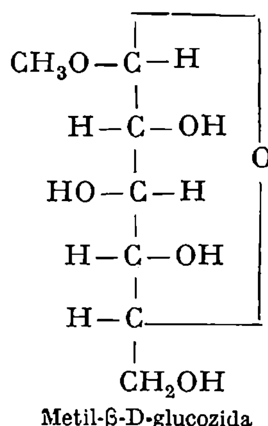


Cînd metilarea se produce în condiţii blînde, de exemplu cu alcool, în prezenţă de acid clorhidric gazos, atunci se eterifică numai hidrogenul grupei hidroxil semiacetalic a formei ciclice unei aldoze sau cetoze şi rezultă *glicozide*. Glicozidele glucozei poartă şi numele de *glucozide*. Numele glicozidelor se formează substituind terminaţia „*ă*" din numele monozaharidă cu terminaţia „*idă*" şi notînd înaintea cuvîntului denumirea substituentului organic. De exemplu, din D-glucoză se obţin metilgluco*zide*, şi anume metilgluco*zida* α-D-glucopiranozei (metil-α-D-pirano*zidă*) şi

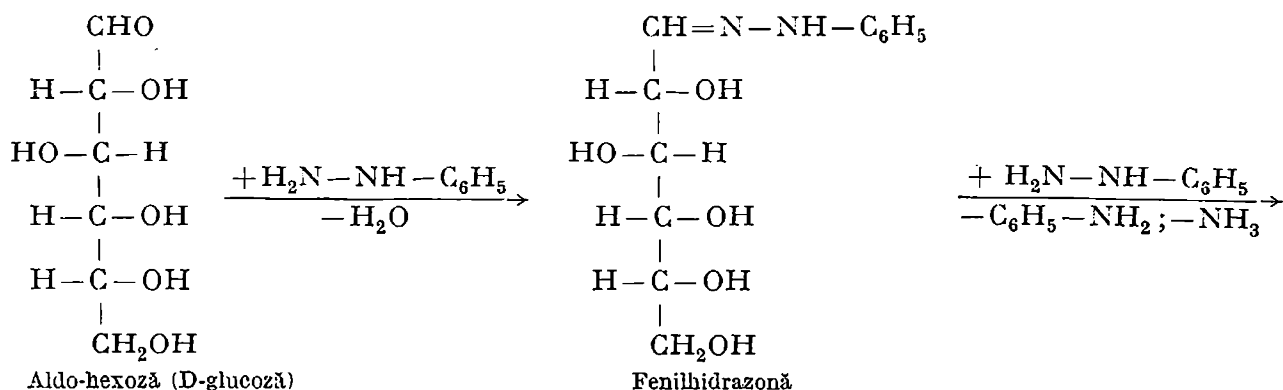
metilglucoz*ida* β-D-glucozei (metil-β-D-glucopiranoz*ida*), după cum metilglucoz*ida* provine de la α-D-glucoză sau de la β-D-glucoză :

Glicozidele au proprietăţi de acetal, din care cauză nu dau reacţiile aldehidelor, de exemplu cu fenilhidrazina. Ele sînt insolubile în apă, stabile faţă de h idroxizi alcalini ; sînt însă scindate (de acizi diluaţi sau enzimatic) în monozaharidă şi componentul nezaharic (*aglicon*).

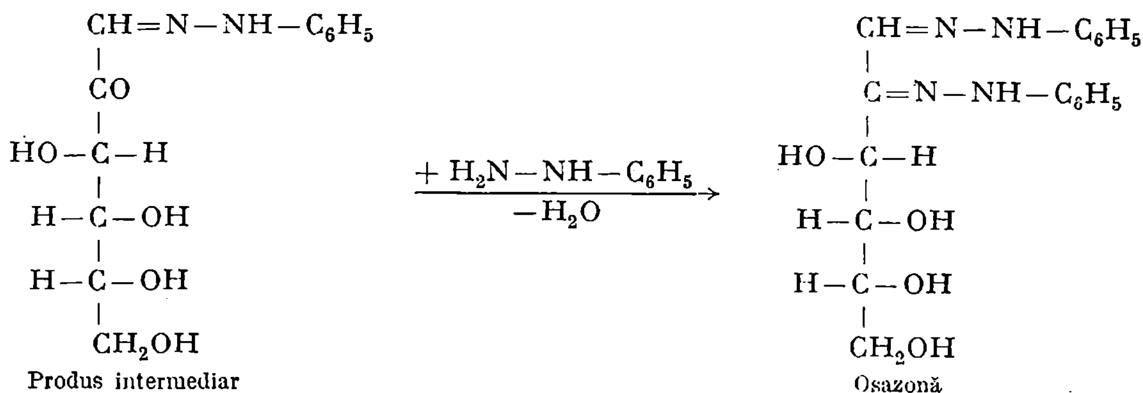

Metil-α-D-glucozida


Metil-β-D-glucozida

7. *Fenilhidrazina* reacţionează la rece în soluţie alcoolică cu grupele carbonil ale monozaharidelor formînd *fenilhidrazone*, substanţe incolore, solubile în apă, care prin tratare cu acizi minerali se transformă din nou în monozaharida respectivă. Fenilhidrazonele se cunosc atît în formele carbonilice, cît şi în formele ciclice. La cald şi cu exces de fenilhidrazină, în soluţie acetică, reacţia continuă, şi anume : grupa de alcool secundar, vecină cu grupa carbonil, este dehidrogenată la o grupă carbonil (transformînd o a doua moleculă de fenilhidrazină în anilină şi amoniac), care reacţionează cu o altă moleculă de fenilhidrazină, formînd o *osazonă* :

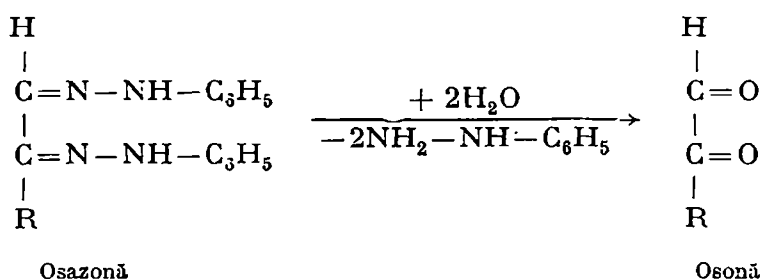

Aldo-hexoză (D-glucoză) Fenilhidrazonă

Osazonele sînt substanţe cristaline, galbene, de obicei greu solubile în apă ; ele se descompun la încălzire.


Produs intermediar Osazonă

Structura osazonelor este aciclică. Prin urmare, formarea lor este legată de dispariţia asimetriei atomului de carbon C_1. De aceea, două aldo-hexoze care se deosebesc prin configuraţia acestui atom de carbon dau aceleaşi osazone. (Ceto-hexoza care corespunde configurativ acestor două aldo-hexoze dă de asemenea aceeaşi osazonă.) Observaţia are o deosebită importanţă pentru stabilirea înrudirilor configurative ale diferitelor monozaharide. D-(—)-glucoza, D-(—)-manoza şi D-(—)- fructoza fiind epimere, vor forma aceeaşi osazonă.

Prin tratarea osazonelor cu acizi minerali se elimină resturile moleculelor de fenilhidrazină, obţinîndu-se combinaţii care conţin două grupe carbonil vecine. Asemenea combinaţii se numesc *osone* :



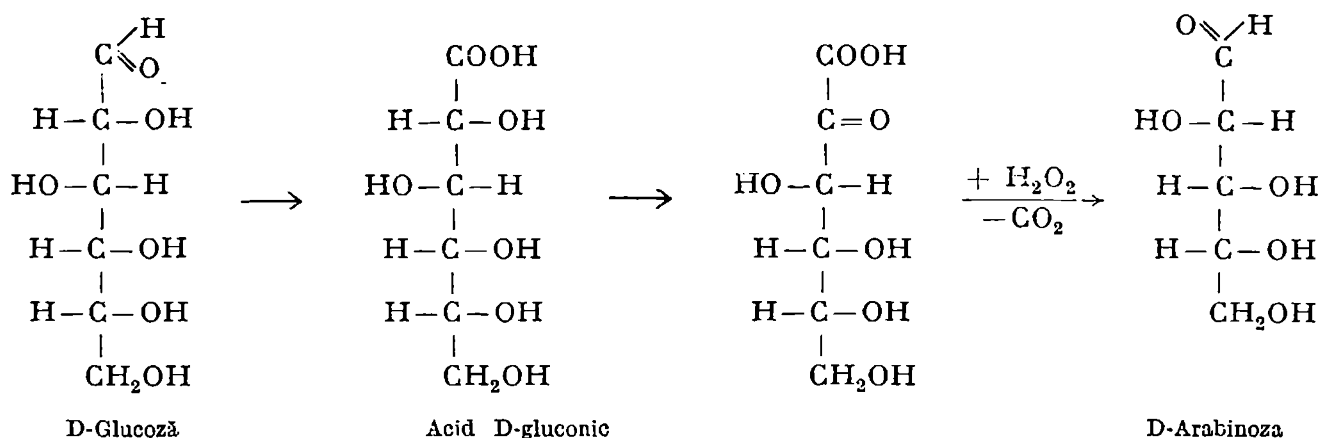
Osazonă Osonă

Osonele sînt substanţe necristalizate, galbene, foarte reactive.

Interconversia monozaharidelor. Monozaharidele pot fi trecute unele în altele.

1) *Trecerea unei aldoze în una imediat inferioară sau superioară* se face după diferite metode :

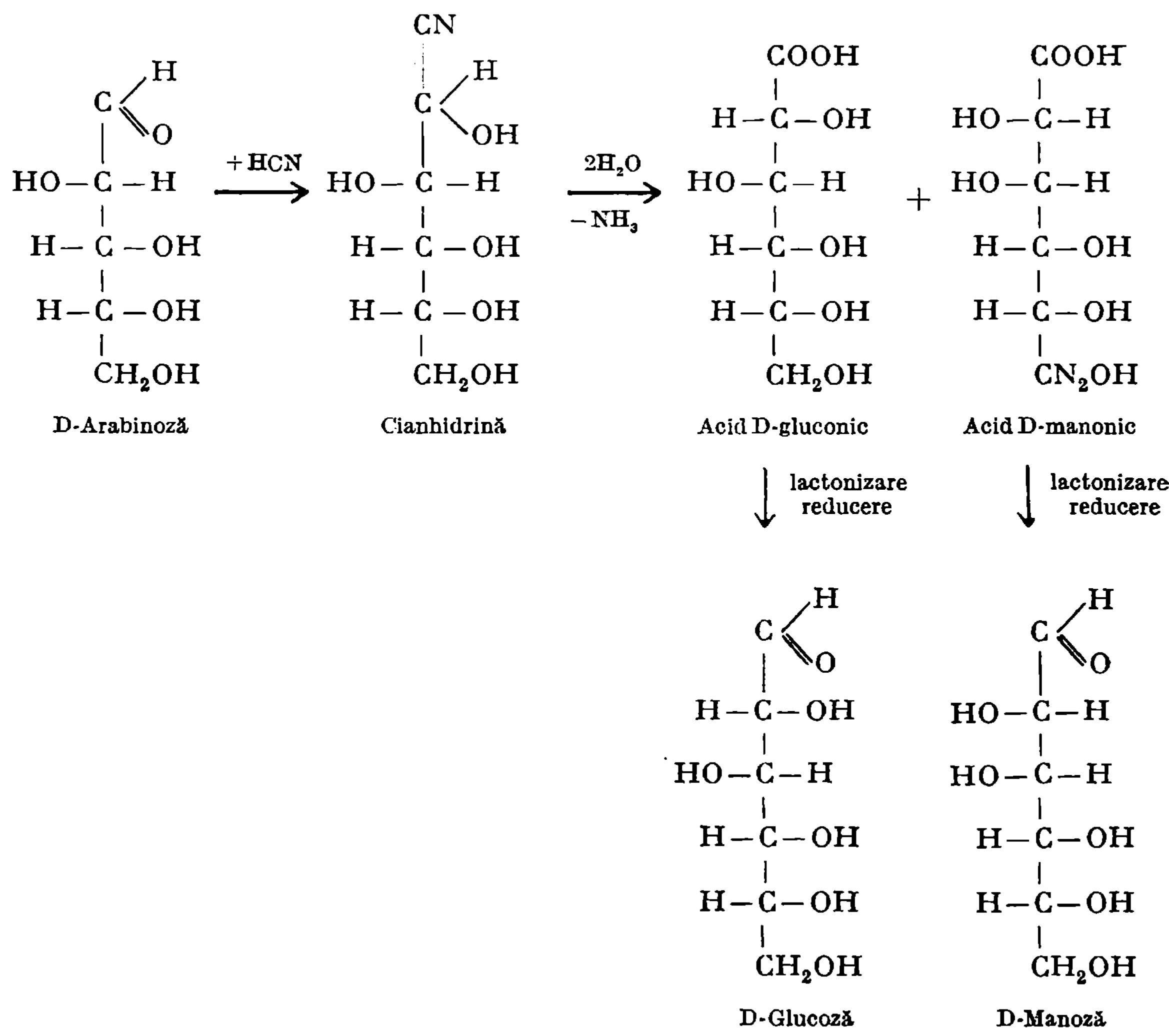
a) *Degradarea, după O. Ruff,* constă în transformarea aldozei în acid aldonic (respectiv în sarea lui de calciu) şi oxidarea acestuia cu H_2O_2. Se produce o decarboxilare. Aşa se poate trece de la o aldo-hexoză la o aldo-pentoză. De exemplu :



D-Glucoză Acid D-gluconic D-Arabinoza

În cursul trecerii la omologul inferior modificîndu-se numai extremitatea catenei, nu se produce o modificare a structurii stereochimice a restului moleculei.

b) Trecerea unei aldoze la una imediat superioară se face după *Kiliani* şi *Fischer*, tratînd aldoza cu acid cianhidric şi hidrolizînd cianhidrina rezultată; se formează un amestec de doi acizi aldonici diastereomeri (din cauza formării unui atom de carbon asimetric), din care, după separare, se obțin aldozele superioare respective (prin transformare în γ-lactone, care apoi sînt reduse). În modul acesta se poate trece de la pentoze la hexoze. De exemplu:

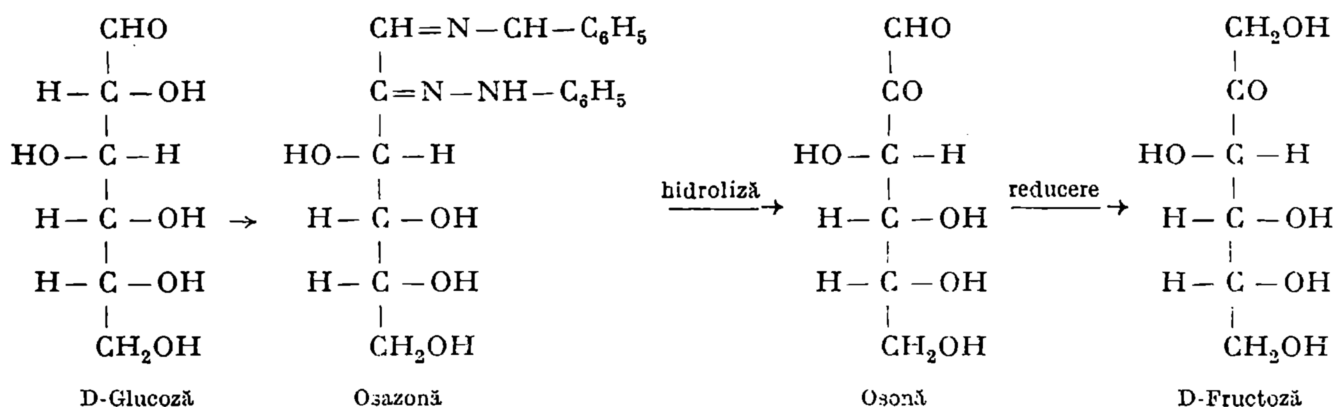


La trecerea unei pentoze într-o hexoză se formează un nou atom de carbon asimetric, care permite apariția a două monozaharide epimere. Invers, la degradarea a două monozaharide epimere rezultă aceeaşi monozaharidă inferioară, deoarece, în acest caz, dispare un atom de carbon asimetric.

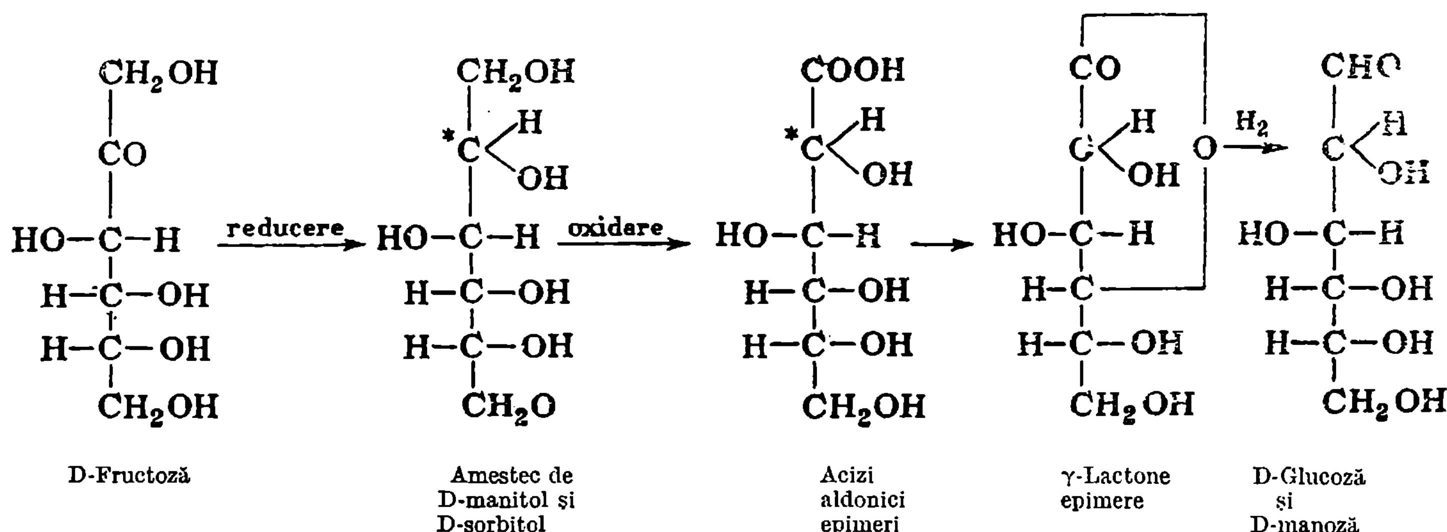
2) *Transformarea reciprocă a aldozelor şi cetozelor* se face în modul următor:

a) Pentru trecerea unei aldoze în cetoză (E. Fischer) se tratează aldoza cu un exces de fenilhidrazină, iar osazona rezultată se hidrolizează; se

obține o osonă, care, prin reducere (cu zinc și acid acetic), formează o cetoză epimeră. În modul acesta D-glucoza poate fi trecută în D-fructoză :



b) *Pentru trecerea unei cetoze în aldoză* se reduce întîi cetoza pînă la alcoolul polihidroxilic respectiv; acesta se oxidează la acidul aldonic, care, prin deshidratare, formează lactona. Lactona, redusă (cu amalgam de sodiu în mediu acid), trece în aldoză. În modul acesta, de exemplu, D-fructoza poate fi izomerizată în D-glucoză, respectiv într-un amestec de D-glucoză și D-manoză, acestea fiind aldoze epimere :



Amestecul poate fi separat în componenți.

Transformările biochimice ale monozaharidelor. În organismele vii au loc variate reacții în urma cărora din substanțe cu molecule mai simple rezultă substanțe cu molecule mai complicate, cum și reacții în urma cărora substanțe cu molecule mai complicate sînt transformate în substanțe cu molecule mai simple.

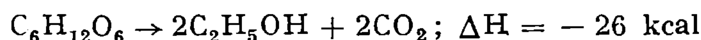
Prima categorie de procese este de obicei însoțită de absorbție de energie. Un exemplu îl constituie fotosinteza hidraților de carbon de către plante verzi, adică *asimilația bioxidului de carbon* din aer de către

plante, sub acțiunea luminii, cînd din reacția cu apă rezultă — pe lîngă oxigen — diferite monozaharide care, în final, se transformă în (+)-glucoză, respectiv în produsul ei de condensare, polizaharida amidonul. (Energia pentru a asimila 1 mol CO_2 este 114,3 kcal.)

Transformările moleculelor hidraților de carbon în molecule mai simple sînt procese însoțite în general de eliberare de energie, care este utilizată de organismul respectiv pentru menținerea funcțiunilor sale vitale, ca de exemplu, mișcarea, creșterea, reproducția etc. Ca exemple chimice generatoare de energie în organisme vii se menționează *fermentația alcoolică* și *glicoliza*. Ele se desfășoară practic prin aceleași etape intermediare și sînt anaerobe, adică se produc în absență de aer (spre deosebire de transformările aerobe ale hidraților de carbon, care se desfășoară prin intermediul ciclului acidului citric).

Fermentația alcoolică. După cum s-a arătat (v. „Alcoolii monohidroxilici"), fermentația alcoolică este produsă de *zimaza*, un complex de enzime conținute în drojdia de bere.

S-a dovedit că procesul fermentației alcoolice, reprezentat de Gay-Lussac, pe bază de considerente teoretice, prin ecuația :

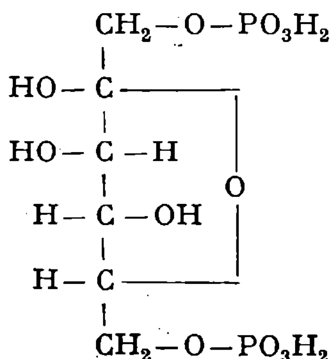


$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2;\ \Delta H = -26\ \text{kcal}$$

este formată în realitate dintr-o serie de reacții intermediare.

În esență, mecanismul fermentației alcoolice se desfășoară în modul următor :

— Mai întîi, monozaharidele sînt trecute în esteri ai acidului fosforic (trecerea se face datorită existenței fosfaților din celulele de drojdie sau a celor din substanțe adăugate special în timpul fermentației). S-au izolat mai mulți esteri fosforici, dintre care cel mai important este 1,6-*difosfatul de* D-*fructofuranoză* (*esterul Harden* și *Young*).



Formarea acestor esteri fosforici se produce sub influența unor *enzime* specifice, cum și a unor *coenzime* *). Rol de coenzimă are acidul adenosintri-

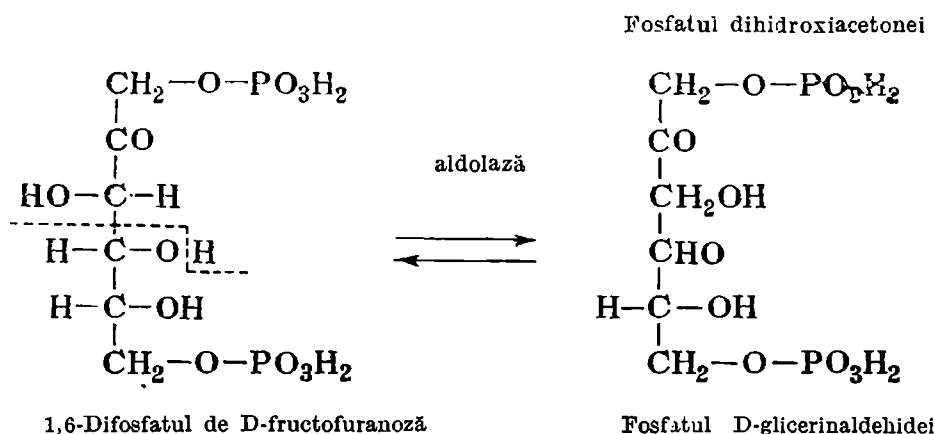
*) Coenzimele sînt substanțe auxiliare unor reacții enzimatice ; rolul lor este de acceptor sau donor al unor atomi sau grupe de atomi (v. „Enzime").

fosforic (ATP), de la care provine restul de fosfat, el trecînd în acid adenosindifosforic (ADP) :



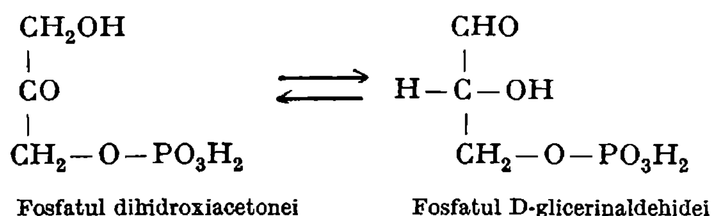
D-glucoză + 2ATP → 1,6-difosfat de fructofuranoză + 2ADP

— După această etapă premergătoare fermentației alcoolice, începe fermentația propriu-zisă, cu descompunerea esterilor fosforici ai monozaharidelor în esteri fosforici ai glicerinaldehidei și ai dihidroxiacetonei. Această scindare a moleculei de monozaharidă în două molecule de esteri fosforici de trioze (dihidroxiacetonă, respectiv glicerinaldehidă) se face prin deplasarea unui atom de hidrogen în interiorul moleculei de monozaharidă, produsă de una din enzimele parțiale ale zimazei (*aldolază*) :



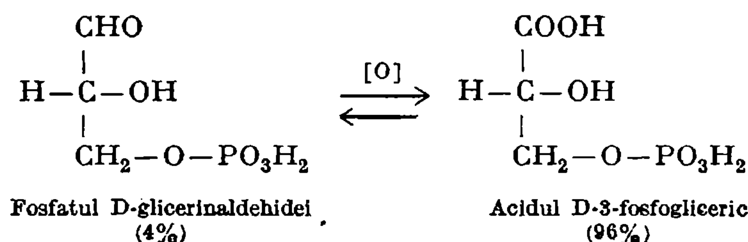
(Reacția este inversă sintezei hexozelor prin condensare aldolică.) Procesul este continuat de fosfatul D-glicerinaldehidei.

Fosfatul dihidroxiacetonei, sub acțiunea unei enzime din soluție (*izomeraza fosfaților de trioze*), suferă o epimerizare Lobry de Bruyn-van Eckenstein, trecînd în *fosfatul* D-*glicerinaldehidei* :



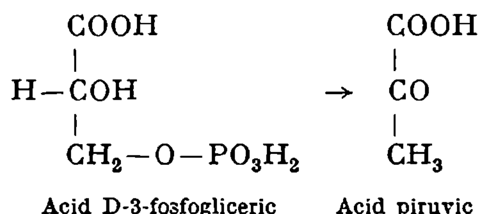
echilibrul deplasîndu-se spre dreapta pe măsură ce fosfatul D-glicerinaldehidei suferă transformări ulterioare.

— În etapa următoare a reacției, fosfatul D-glicerinaldehidei este oxidat, sub acțiunea unei alte enzime (*dehidraza fosfatului de trioză*), la *acidul* D-3-*fosfogliceric* :



În această reacție de oxidare enzimatică intervine cu rol de coenzimă, *codehidraza I* (Co I), care acceptă hidrogen trecînd în *hidrocodehidrază I* (Co $I \cdot H_2$).

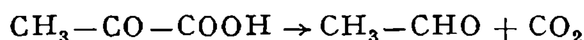
Acidul D-3-fosfogliceric, printr-o serie de reacții, trece în acid piruvic :



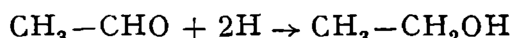
Acid D-3-fosfogliceric Acid piruvic

În timpul acestui proces, acidul adenosindifosforic acceptă un rest de acid fosforic și trece din nou la acidul adenosintrifosforic.

Prin decarboxilarea acidului piruvic, produsă de altă enzimă din zimază (*carboxilaza*), se ajunge la acetaldehidă :

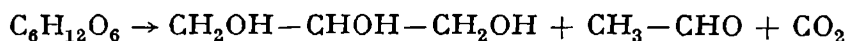

$$CH_3-CO-COOH \rightarrow CH_3-CHO + CO_2$$

Bioxidul de carbon se degajă, iar acetaldehida (sub influența unei enzime, *dihidraza alcoolului*) acceptă hidrogen și trece în alcool etilic :


$$CH_3-CHO + 2H \rightarrow CH_3-CH_2OH$$

Hidrogenul provine de la hidrocodehidraza (CO $I \cdot H_2$) reformîndu-se codehidraza I.

Mecanismul fermentației alcoolice poate fi modificat, dacă, de exemplu, se adaugă sulfit de sodiu în timpul fermentației. Sulfitul de sodiu trece în sulfit acid de sodiu, care, reacționînd cu acetaldehida, o îndepărtează din reacție, astfel încît hexozele sînt mereu transformate în fosfat al D-glicerinaldehidei, respectiv în glicerină, acetaldehidă și bioxid de carbon :


$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_2OH-CHOH-CH_2OH + CH_3-CHO + CO_2$$

Procesul astfel condus poate servi ca metodă de preparare a glicerinei din zaharuri.

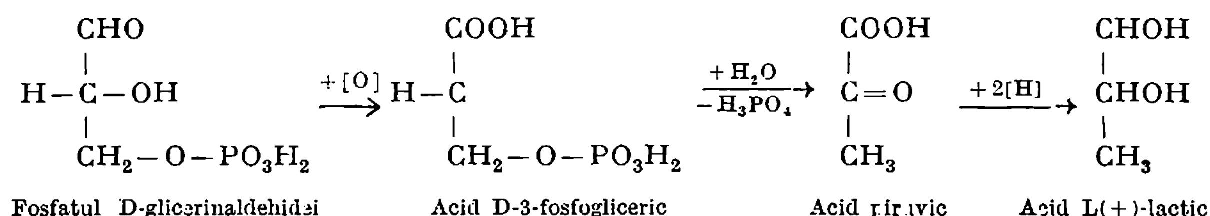
Glicoliza. În organismul animal se produce un proces similar fermentațiilor monozaharidelor, și anume fermentația zaharurilor pînă la acid lactic. Acest proces este cunoscut sub numele de *glicoliză*.

Spre deosebire de fermentația alcoolică, la care punctul de plecare este glucoza, în cazul glicolizei, nu glucoza este transformată în esteri fosforici, ci *glicogenul*, o polizaharidă conținută în mușchiul animal.

Sub acțiunea *fosforilazei* din mușchi, glicogenul este transformat în 1-*fosfat de* D-*glucoză*, care, la rîndul lui, sub acțiunea *fosfoglucomutazei*, se izomerizează în 6-*fosfat de* D-*glucoză*. Ca și în cazul fermentației alcoolice, acesta se transformă în 1-6-*difosfat de* D-*fructofuranoză*.

Etapele intermediare ale glicozei sînt analoge celor de la fermentația alcoolică ; cum în mușchi nu există însă enzima *carboxilaza*, care să pro-

ducă decarboxilarea acidului piruvic, cu formare de acetaldehidă, acidul piruvic devine el acceptor pentru hidrogen și trece în *acid lactic* :



Fosfatul D-glicerinaldehidei   Acid D-3-fosfogliceric   Acid piruvic   Acid L(+)-lactic

Transformarea glicogenului în acid L(+) -lactic este un proces exoterm ; el dă energia necesară producerii travaliului muscular.

Procesul este reversibil : o parte din acidul lactic sintetizează din nou glicogenul, proces care este endoterm (reformarea glicogenului se face în mușchi, dar mai ales în ficat).

Ciclul acidului citric. În organismul animal, acidul piruvic rezultat ca produs intermediar la glicoliză este transformat în acid lactic numai în absență de oxigen. În mod obișnuit, el este degradat oxidativ pînă la bioxid de carbon și apă de către oxigenul atmosferic inspirat. În acest proces aerob, un rol important îi revine acidului citric.

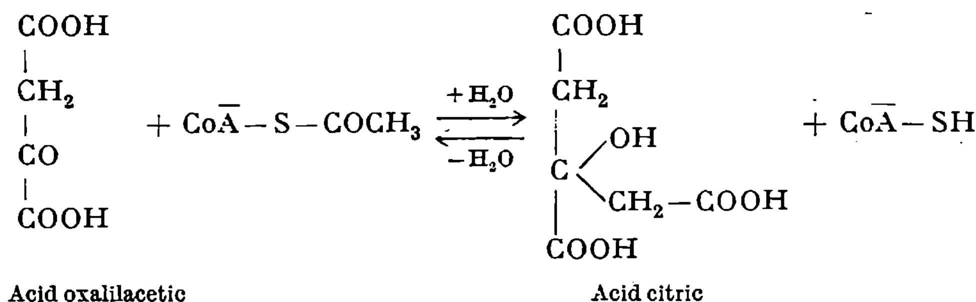
În prima etapă, acidul piruvic nu este hidrogenat la acid L(+)-lactic, ci supus unei *decarboxilări dehidrogenante* (*oxidative*), restul de acetil fiind legat de *coenzima A*, cu formarea acetil-coenzimei A, $Co\overline{A}-S-COCH_3$:



$$CH_3-CO-COOH + Co\overline{A}-SH + DPN \rightleftarrows Co\overline{A}-S-COCH_3 + DPN\cdot H_2 + CO_2$$

Reacția necesită prezența mai multor coenzime, cum și a difosfopiridin-nucleotidei (DPN) ca acceptor de hidrogen.

Acetil-coenzima A se combină apoi cu acidul oxalilacetic — rezultat din acid piruvic și bioxid de carbon în prezența *carboxilazei* — formînd acid citric :



Acid oxalilacetic   Acid citric

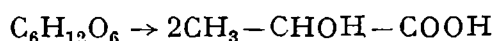
Sub acțiunea unor sisteme enzimatice din organism, de exemplu din mușchi și ficat, acidul citric suferă diferite transformări printr-o serie de etape de reacție, în final rezultînd din nou acid oxalilacetic. În această succesiune de reacții, cunoscută ca *ciclul acidului citric* (sau *ciclul lui Krebs*) se consumă apă și se elimină bioxid de carbon și hidrogen. Bioxidul de carbon format, împreună cu cel produs din decarboxilarea oxidativă a acidului piruvic, se degajă la respirație. Hidrogenul format este oxidat enzimatic, proces însoțit de eliberarea unei cantități mari de energie.

Între ciclul acidului citric și metabolismul proteinelor există o interdependență. Astfel unii amino-acizi, ca L-alanina, acidul L-asparagic și acidul L-glutamic (v. „Amino-acizi") sînt oxidați în mușchi, iar acizii cetonici rezultați (prin transaminare) intervin ca produși intermediari în ciclul acidului citric. Pe de altă parte, pentru sinteza proteinelor sînt mereu extrași acizi cetonici din ciclu. De asemenea există o strînsă legătură între ciclul acidului citric și ciclul acizilor grași (întrucît atomii de carbon din acizii grași sînt introduși în ciclu ca acetil-coenzima A).

Prin urmare, ciclul acidului citric are deosebită importanță pentru sinteza și degradarea hidraților de carbon, a grăsimilor și proteinelor din organisme vii.

Alte fermentații. În afară de fermentația alcoolică, se cunosc și alte fermentații ale zaharurilor, care se produc în mod diferit, după natura enzimelor care provoacă fermentația. În linii generale, procesele decurg similar fermentației alcoolice sau glicolizei, adică hexozele sînt degradate pînă la acid piruvic ; deosebirile apar numai în etapa finală a procesului oxidativ. Ca exemple se menționează :

fermentația lactică, cînd glucoza este transformată în acid($\pm$)-lactic :



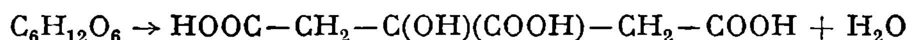
$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3-CHOH-COOH$$

fermentația butirică, cînd rezultă acidul *n*-butiric (alături de alcool *n*-butiric, etanol, acizii formic, acetic și lactic și bioxid de carbon) :



$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_3H_7-COOH + CO_2 + H_2O$$

fermentația citrică, cînd rezultă acid citric :



$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2-COOH + H_2O$$

Toate aceste procese de fermentație au aplicații tehnice.

MONOZAHARIDE MAI IMPORTANTE

Triozele, $C_3H_6O_3$, nu se găsesc libere în natură. Mai importante sînt : *glicerinaldehida* și *dihidroxiacetona*.

Glicerinaldehida sau *aldehida glicerică*, $CH_2OH-CHOH-CHO$, se poate obține, o dată cu hidroxiacetona, prin oxidarea moderată a glicerinei. Este o substanță cu gust dulce, cristalizată acicular. Se topește la 70°C. Dimerizează ușor. În soluție, glicerinaldehida dă toate reacțiile unei aldehide reale. Prin tratare cu un hidroxid diluat dă un amestec de D-fructoză și D-sorboză, iar sub acțiunea unei baze mai concentrate se transformă în acid lactic.

Glicerinaldehida racemică se poate scinda în antipozi optici. Izomerii optic activi ai glicerinaldehidei sînt substanțe siropoase, care se dimerizează de asemenea cu ușurință.

D-glicerinaldehida are importanță teoretică deoarece servește drept etalon pentru stabilirea configurației monozaharidelor.

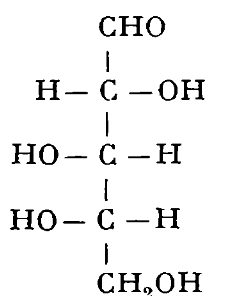
Dihidroxiacetona, $CH_2OH-CO-CH_2OH$, se poate obține din glicerină prin oxidare fermentativă. Este o substanță cu gust dulce, cristalină, care se topește la 72°C. În stare solidă este dimerizată, ca și glicerinaldehida. În soluție dă toate reacțiile caracteristice grupei carbonil.

Tetrozele, $C_4H_8O_4$, sînt mai puțin importante ; ele nu se întîlnesc în natură, ci rezultă prin reacții de degradare a pentozelor.

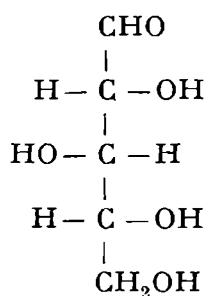
Pentozele, $C_5H_{10}O_5$, se găsesc în natură sub forma unor polizaharide, *pentozanii*. Aceștia apar în regnul vegetal în lemn, în paie, în coji de semințe, etc. ; prin hidroliză dau pentoze. De asemenea, se cunosc glicozide în a căror structură se găsesc pentoze.

Există patru perechi de stereoizomeri ai aldo-pentozelor (din cauza existenței a trei atomi de carbon asimetrici în moleculă), cum și două perechi de stereoizomeri ai ceto-pentozelor (din cauza existenței a doi atomi de carbon asimetrici în moleculă).

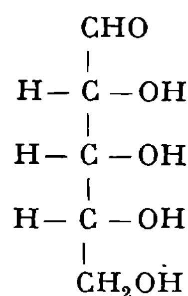
Dintre stereoizomerii aldo-pentozelor sînt mai importanți : L(+)-arabinoza, D(+)-xiloza și D(—)-riboza.



L(+)-Arabinoză



D-Xiloză



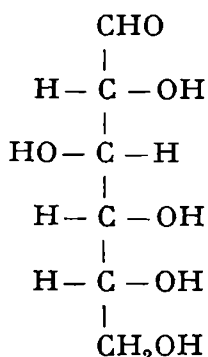
D-Riboză

L(+)-*Arabinoza* este o aldo-pentoză mult răspîndită în natură, de exemplu sub forma unei polizaharide (*arabanul*). Ea se obține prin hidroliza unor gume vegetale (guma arabică sau guma din cleiul de cireș). Se topește la 160°C.

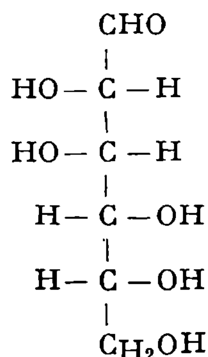
D(+)-*Xiloza* este răspîndită în natură sub forma unei polizaharide (*xilanul*) care se găsește în lemn, în cocenii de porumb, în paie, tărîțe, coji de floarea-soarelui etc., și prin a căror hidroliză, (cu acizi diluați) se poate obține. Este o substanță cristalină, dulce, care se topește la 145°C. Ca și arabinoza, în soluție prezintă fenomenul de mutarotație; în forma ciclică este o piranoză.

D(—)-*Riboza* este un component al acizilor nucleici (care se găsesc în organismul animal), din care se poate obține prin hidroliză cu acizi diluați. Se topește la 95°C. În acizii nucleici, D-riboza se găsește în forma ciclică (furanozică).

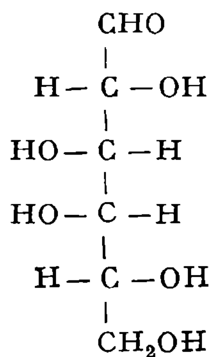
Hexozele, $C_6H_{12}O_6$, sînt foarte răspîndite în natură, mai puțin în stare liberă, mai mult sub formă de polizaharide și glicozide. Dintre hexoze, cele mai importante sînt: D(+)-glucoza, D(+)-manoza, D(+)-galactoza și D(—)-fructoza :



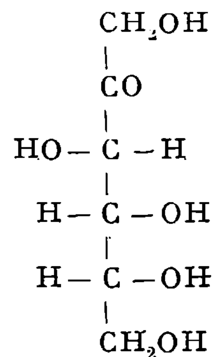
D(+)-Glucoză



D(+)-Manoză



D(+)-Galactoză



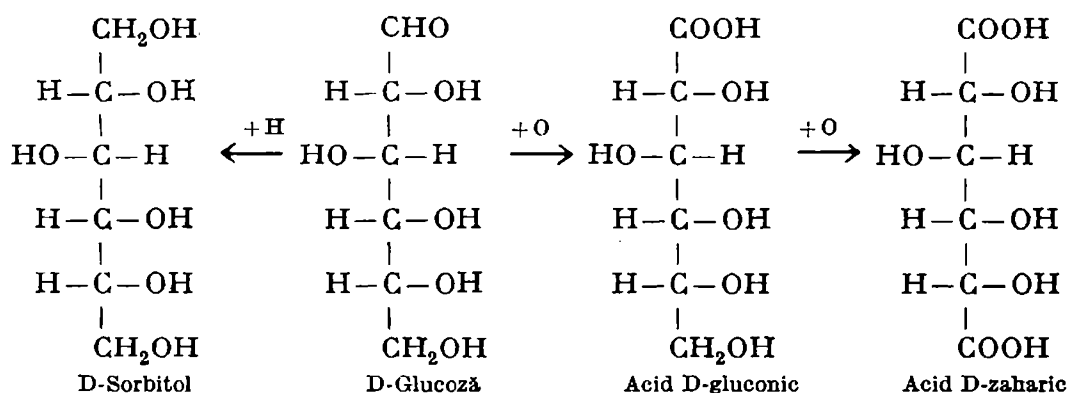
D(—)-Fructoză

D(+)-*Glucoza, sau zahărul de struguri*, este foarte răspîndită în regnul vegetal, fie ca atare în sucul de fructe dulci sau în flori, fie sub formă de dizaharide (lactoză, zaharoză, maltoză, celobioză) sau polizaharide (amidon și celuloză). De asemenea se găsește în stare combinată, sub formă de glicozide. În cantități mici se mai găsește în sînge, limfă, urină etc. (La bolnavii de diabet, cantitatea de glucoză în urină și sînge este mărită).

Glucoza se obține prin hidroliza oligo- și polizaharidelor, cum și a glicozidelor. Industrial, se prepară din amidon, prin hidroliză cu acid clorhidric diluat, sub presiune mică (2 at).

În formă stabilă, glucoza are structură piranozică, și anume este o α-piranoză. Din soluție apoasă cristalizează în mod obișnuit în formă α, cu o moleculă de apă. În stare anhidră se topește la 146°C.

Prin oxidare, D-glucoza trece întîi în acid D-gluconic, apoi în acid D-zaharic; prin reducere, trece în alcoolul hexahidroxilic D-sorbitol:



Prin fermentarea glucozei cu drojdie de bere se obțin ca produse principale bioxid de carbon și etanol.

Glucoza este întrebuințată ca înlocuitor de zahăr în cofetărie și la prepararea lichiorurilor. Avînd proprietăți reducătoare, este folosită la fabricarea oglinzilor. De asemenea, se mai utilizează în industria textilă (în vopsitorie, imprimerie și ca apret).

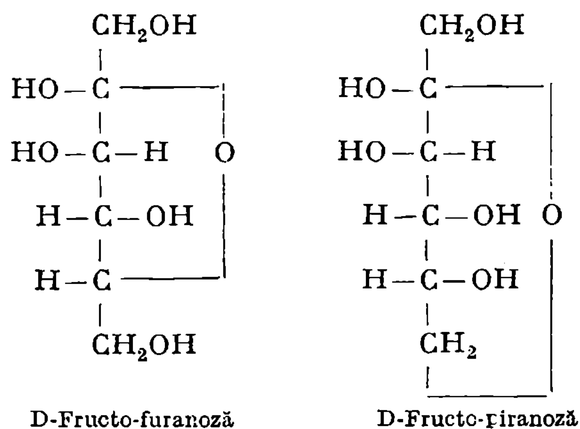
D(+)-*Manoza* se găsește în natură, foarte rar în stare liberă, în cojile de portocale; combinată, se găsește ca polizaharide (*manani*) în unele fructe și plante. Ea se poate obține prin oxidarea menajată a alcoolului corespunzător, D-manitolul, $CH_2OH-(CHOH)_4-CH_2OH$, mult răspîndit în plante tropicale și alge marine.

Manoza este o substanță cristalină, dulce, care se topește la 132°C. În soluție apoasă prezintă mutarotație. În forma obișnuită, manoza este o piranoză. Prin reducere trece în D-manitol, iar prin oxidare, în acid D-manonic, $HOOC-(CHOH)_4-CH_2OH$, apoi în acid D-manozaharic, $HOOC-(CHOH)_4-COOH$.

D(+)-*Galactoza* se găsește aproape numai în stare combinată, în di- și polizaharide, cum și în glicozide. Ea se obține o dată cu D-glucoza prin hidroliza dizaharidei corespunzătoare — lactoza — sau prin oxidarea alcoolului polihidroxilic respectiv.

Galactoza cristalizează cu o moleculă de apă. În stare anhidră se topeşte la 164°C. Ca şi glucoza, în soluţie prezintă fenomenul mutarotaţiei. Forma obişnuită în care se găseşte galactoza solidă este piranozică. Prin reducerea galactozei se obţine dulcitolul, $CH_2OH-(CHOH)_4-CH_2OH$, iar prin oxidare, acidul galactonic, $HOOC-(CHOH)_4-CH_2OH$, şi, mai departe, acidul mucic, $HOOC-(CHOH)_4-COOH$.

D(—)-*Fructoza* este cea mai importantă ceto-hexoză. Ea se găseşte alături de glucoză în fructe dulci şi miere. De asemenea, împreună cu glucoza intră în compoziţia dizaharidei zaharoza. În aceste combinaţii, fructoza se găseşte în formă furanozică; în stare liberă are însă forma piranozică:

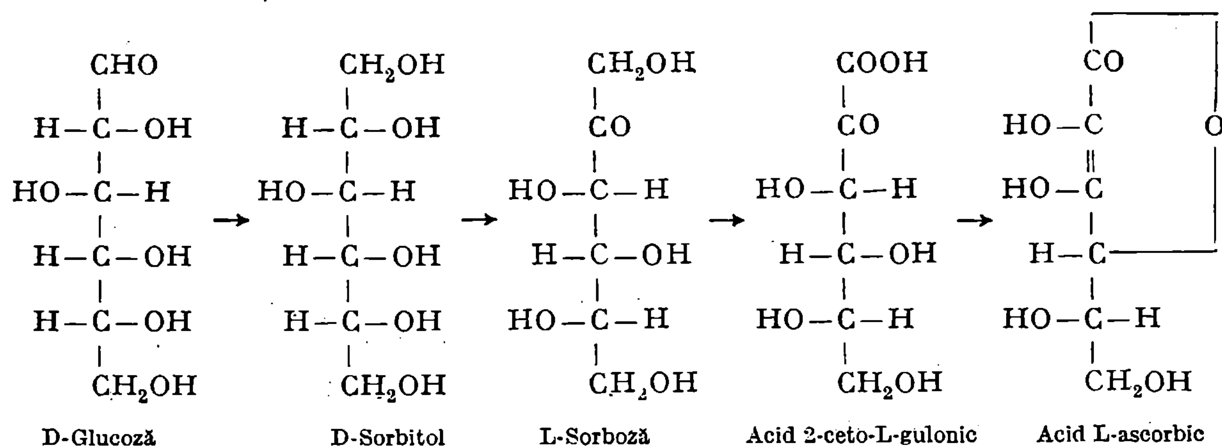


D-Fructo-furanoză D-Fructo-piranoză

Fructoza se obţine, o dată cu glucoza, prin hidroliza zaharozei sau prin hidroliza *inulinei* (o polizaharidă formată numai din fructoză).

Fructoza cristalizează în forma $2C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$; se topeşte la 103°C şi este solubilă în apă. Ea este puternic levogiră, deşi aparţine seriei D. De aceea, înainte se numea *levuloză*. Prin reducerea fructozei se obţin doi hexitoli: D-manitol şi D-sorbitol (deosebiţi prin asimetria carbonului 2).

L(—)-*Sorboza* se obţine prin oxidarea D-sorbitolului, fie pe cale biologică, fie cu acid azotic. Ea constituie o etapă intermediară la prepararea *acidului* L-*ascorbic*. Pentru prepararea acestuia, se hidrogenează D-glucoza, care trece astfel în D-sorbitol. Acesta, oxidat, trece în L-sorboză şi, mai departe, în acidul 2-ceto-L-gulonic. Lactona acestui acid, în forma enolică, este acidul ascorbic:



D-Glucoză D-Sorbitol L-Sorboză Acid 2-ceto-L-gulonic Acid L-ascorbic

Acidul ascorbic este o substanță cu punctul de topire 192°C, care se oxidează cu ușurință. Se găsește în unele plante : lămîi, portocale, măceș și, mai ales, în ardei, din care se extrage. Este cunoscut în mod curent ca *vitamina C*.

Heptozele $C_7H_{14}O_7$, sînt mai puțin importante : în natură există două heptoze, și anume două ceto-heptoze. Aldo-heptoze au fost obținute pe cale de sinteză pornind de la hexoze.

Vitamine. Vitaminele sînt substanțe necesare în cantități mici organismului animal. Ele au o acțiune regulatoare a funcțiunilor vitale. Organismul animal nu poate sintetiza vitaminele, ci le acceptă o dată cu alimentele.

Ca și hormonii și enzimele, vitaminele optic active au acțiune specifică asupra altor substanțe optic active. Este vorba de un caz special de cataliză. Vitaminele, hormonii și enzimele sînt considerate *biocatalizatori*.

Vitaminele nu formează o sursă de energie pentru organismul animal cum sînt, de exemplu, hidrații de carbon, și nici nu intră în compoziția țesuturilor organice, cum sînt, de exemplu, proteinele. Ele au însă acțiune regulatoare a funcțiunilor vitale. Lipsa de vitamine în corp produce perturbări funcționale ale celulelor provocînd îmbolnăviri (*avitaminoze*). Astfel, este bine cunoscut faptul că lipsa de vitamina C din organism produce *scorbut*, provocat de obicei de alimente conservate. Boala *beri-beri* este urmarea lipsei vitaminelor B_1 și B_2 prin folosirea în alimentație a orezului decorticat.

Problema vitaminelor a devenit în ultimii ani fundamentală pentru alimentația popoarelor.

Datorită unei intense munci de cercetare științifică s-a reușit să se cunoască structura chimică a unui număr însemnat de vitamine și, în mare parte, și sinteza lor. Cercetările sînt în continuare. Pînă astăzi s-au izolat numeroase vitamine, fiecare avînd altă funcțiune în organism.

Vitaminele nu formează o clasă de substanțe, ci au structuri foarte diferite ; de aceea nu pot fi studiate împreună.

După *solubilitatea lor*, vitaminele se clasifică în : *vitamine solubile în grăsimi* (*liposolubile*) și *vitamine solubile în apă* (*hidrosolubile*). Din prima categorie fac parte *vitaminele A* (*antixeroftalmică*) *D*(*antirahitică*), *E* (*contra sterilității*)), *K* (*antihemoragică*) etc., iar din a doua categorie fac parte *vitaminele* B_1 (*antinevritică*), B_2 (*a creșterii*), B_6 *antipelagroasă*, B_{12} (*antianemică*), *C* (*antiscorbutică*) și altele.

OLIGOZAHARIDE

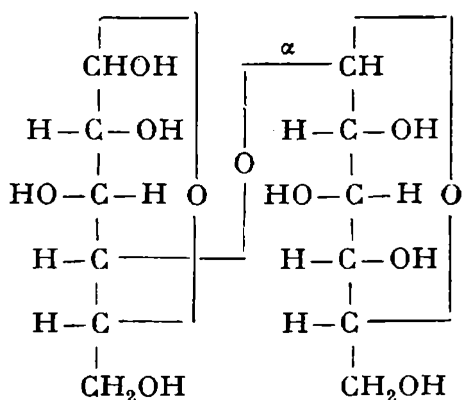
Oligozaharidele sînt substanțe rezultate din condensarea a 2—6 molecule de monozaharide, prin eliminarea unor molecule de apă între moleculele de monozaharide. Deci, compoziția oligozaharidelor este : $nC_6H_{12}O_6-(n-1)H_2O$.

Dacă $n = 2$, oligozaharida rezultată este o *dizaharidă* sau o *bioză*; dacă $n = 3$, rezultă o *trizaharidă* sau o *trioză*; dacă $n = 4$, sau 5, sau 6, rezultă *tetrazaharide* (*tetroze*), *pentazaharide* (*pentoze*), *hexazaharide* (*hexoze*).

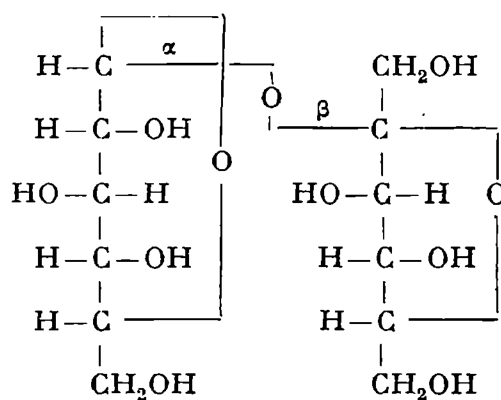
Cele mai importante oligozaharide sînt *dizaharidele*.

Structura dizaharidelor, ca de altfel a tuturor oligozaharidelor, s-a dedus din reacţia de hidroliză, care este inversă reacţiei de formare. Prin hidroliza unei dizaharide pot rezulta două monozaharide, identice sau diferite. Hidroliza se efectuează cu multă uşurinţă : fie prin fierbere cu acizi diluaţi, fie enzimatic. Faptul că scindarea hidrolitică se produce lesne este o dovadă că în oligozaharide, legătura între cele două resturi de monozaharidă nu se face printr-o legătură C—C, ci prin intermediul unei legături C—O—C. În adevăr, s-a dovedit că legătura între resturile de monozaharide se face prin intermediul a cel puţin unui hidroxil glicozidic.

Dacă hidroxidul glicozidic al unui rest de monozaharidă este eterificat cu hidroxilul glicozidic al restului celeilalte monozaharide, legătura respectivă se numeşte *dicarbonilică*; dacă hidroxilul glicozidic este eterificat cu hidroxil alcoolic al restului celeilalte monozaharide, legătura respectivă se numeşte *monocarbonilică*. Astfel, maltoza este formată din două resturi de D-glucoză unite între ele printr-o legătură monocarbonilică, iar zaharoza este alcătuită dintr-un rest de D-glucoză şi un rest de D-fructoză, unite printr-o legătură dicarbonilică :



Maltoză



Zaharoză

Dizaharidele cu legătură monocarbonilică, avînd în moleculă o grupă carbonil necuplată, prezintă proprietăţile monozaharidelor obişnuite: mutarotaţie, formare de hidrazone, putere reducătoare etc. Din această cauză asemenea dizaharide se numesc *reducătoare*. Dizaharidele cu legături dicarbonilice, avînd ambele grupe carbonil blocate, nu mai prezintă proprietăţile monozaharidelor, adică nu reduc soluţia Fehling etc. Din această cauză ele se numesc *nereducătoare*. Reducerea acestei soluţii este un mijloc de identificare a celor două categorii de dizaharide.

Structura dizaharidelor. Pentru stabilirea structurii trebuie să se cunoască natura monozaharidelor componente, natura legăturii între resturile de monozaharide, natura ciclurilor din monozaharide şi hidroxilii care intervin la formarea legăturii dintre cele două resturi de monozaharide.

— Natura monozaharidelor componente ale unei dizaharide se determină prin hidroliză şi identificarea monozaharidelor rezultate.

— Natura legăturii dintre resturile de monozaharide (monocarbonilică sau dicarbonilică) se determină după puterea reducătoare faţă de soluţia Fehling. Se mai determină apoi, prin hidroliză enzimatică, dacă legătura glicozidică este α sau β.

Enzimele care catalizează hidroliza legăturilor glicozidice din oligozaharide sau polizaharide se numesc *carbohidraze*. Cele care hidrolizează oligozaharidele se numesc *glicozidaze*. Ele sînt specifice naturii restului de monozaharidă care este legat glicozidic, naturii ciclului (furanozic sau piranozic) şi configuraţiei atomului glicozidic. De exemplu, anumite enzime hidrolizează numai α-glicozidele, altele numai β-glicozidele. De aici numele lor de *α-glicozidaze* şi *β-glicozidaze*.

— Natura ciclului din monozaharide (piranozic sau furanozic) se poate determina prin metode cinetice sau metode chimice.

Ca metodă cinetică se foloseşte măsurarea vitezei de hidroliză acidă a monozaharidelor componente (viteza de hidroliză a piranozidelor este în general mai mică decît aceea a furanozidelor).

Ca metodă chimică se întrebuinţează metoda metilării. În acest scop, dizaharida se tratează cu iodură (sau sulfat) de metil, în mediu alcalin: atomii de hidrogen ai celor opt grupe $-OH$ libere sînt înlocuiţi cu grupe $-CH_3$. Dizaharida octametilată se supune unei hidrolize slabe (ca să se atace numai legătura glicozidică); rezultă monozaharidele metilate, care sînt apoi studiate, pentru a se putea cunoaşte hidroxilii care au fost metilaţi.

— Natura hidroxizilor care intervin la formarea legăturii între monozaharide se determină după efectul mutarotaţiei, prezenţa sau absenţa reacţiilor aldehidice etc.

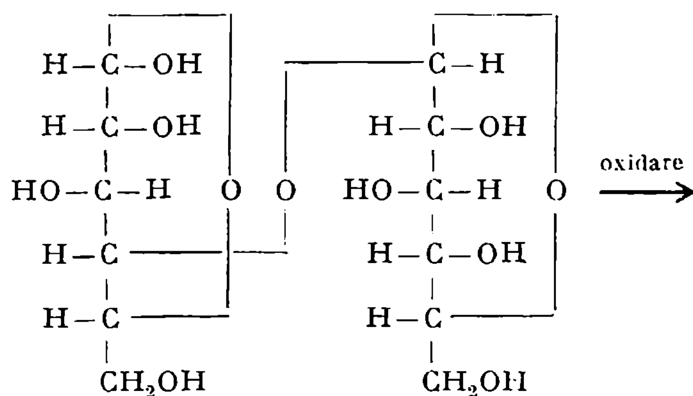
— În cazul dizaharidelor reducătoare, mai interesează cărui atom de carbon aparţine hidroxilul alcoolic care se eterifică cu hidroxilul glicozidic al celeilalte molecule de monozaharidă. Aceasta se stabileşte prin metoda metilării.

Ca exemple se vor studia structurile cîtorva dizaharide.

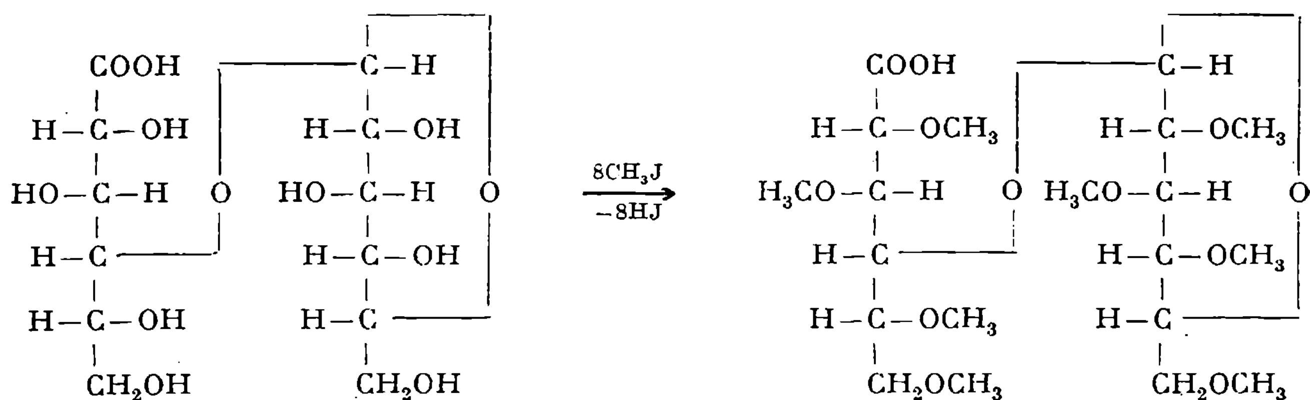
Maltoza supusă hidrolizei (cu o α-glicozidază, anume *maltaza*) se transformă numai în D-glucoză.

În soluţie, maltoza prezintă mutarotaţie, formează cu două molecule de fenilhidrazină o osazonă, reduce soluţia Fehling, se oxidează într-un acid monocarboxilic — acidul maltobionic — care, prin scindare hidrolitică, formează acidul D-gluconic, $CH_2OH-(CHOH)_4-COOH$, şi D-glucoza. Aceasta arată că maltoza este formată din două resturi de molecule de glucoză din care însă, în timpul reacţiilor numai una suferă transformări, iar cealaltă rămîne neschimbată. Prin urmare, legătura între cele două resturi de molecule de glucoză este monocarbonilică.

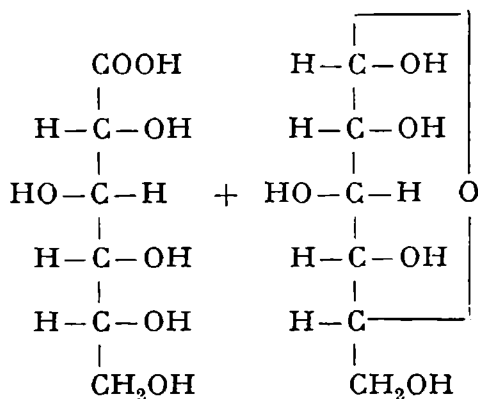
Dacă acidul maltobionic este metilat și apoi hidrolizat în condiții blînde, se obține acidul 2,3,5,6-tetrametil-D-gluconic și 2,3,4,6-tetrametil-D-glucoză :



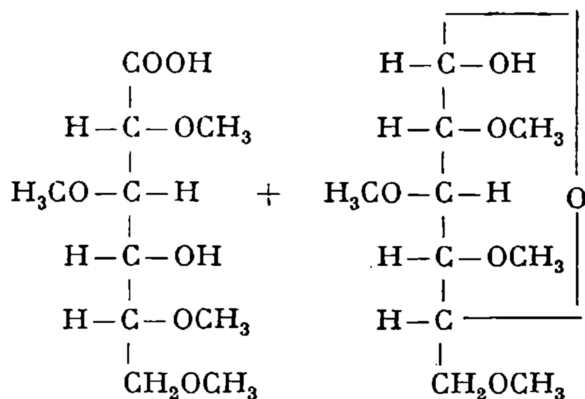
Maltoză
(D-glucopiranozido-4-D-glucopiranoză)



Acid maltobionic ↓ H_2O Acid octometilmaltobionic ↓ H_2O



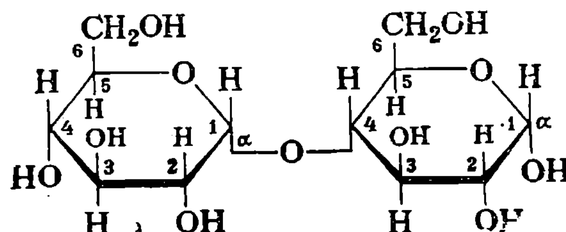
Acid D-gluconic D-glucoză



Acid 2,3,5,6-tetrametil-D-gluconic 2,3,4,6-Tetrametil-D-glucoză

Aceasta arată că legătura monocarbonilică s-a făcut între hidroxilul alcoolic al celui de al 4-lea atom de carbon al unui rest de glucoză și

hidroxilul glicozidic al celuilalt rest de glucoză. Maltoza este deci o D-glucopiranozido-4-D-glucopiranoză :

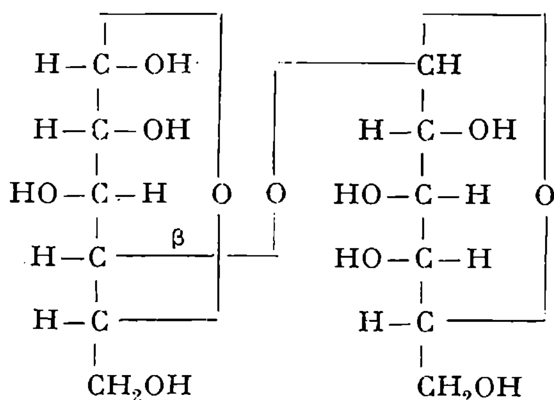


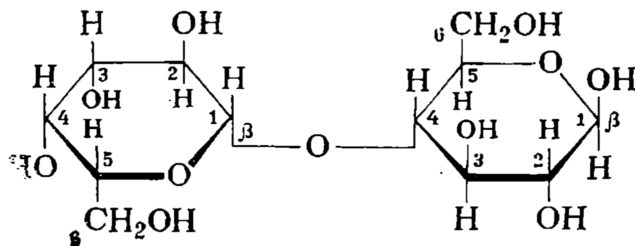
Maltoză

Datorită hidroxilului glicozidic liber la primul atom de carbon din moleculă, există α- și β-maltoza, configurația α fiind cea stabilă.

Lactoza prin hidroliză se scindează în D-glucoză și D-galactoză, dar altfel prezintă reacții asemănătoare cu ale maltozei, adică reacționează cu două molecule de fenilhidrazină, reduce soluția Fehling, prin oxidare trece în acid lactobionic, prin a cărui hidroliză se obține acidul D-gluconic și D-galactoză. Prin urmare, lactoza este formată dintr-un rest de moleculă de glucoză și un rest de moleculă de galactoză, unite printr-o legătură monocarbonilică. În cursul reacțiilor, molecula de galactoză rămîne intactă și numai cea de glucoză suferă transformări, de unde urmează că hidroxilul glicozidic participant la legătura monocarbonilică aparține restului de galactoză.

Prin metoda metilării s-a determinat că hidroxilul alcoolic, care intervine în legătură monocarbonilică, aparține celui de-al patrulea atom de carbon din restul moleculei de D-glucoză. De aici rezultă că structura lactozei este :



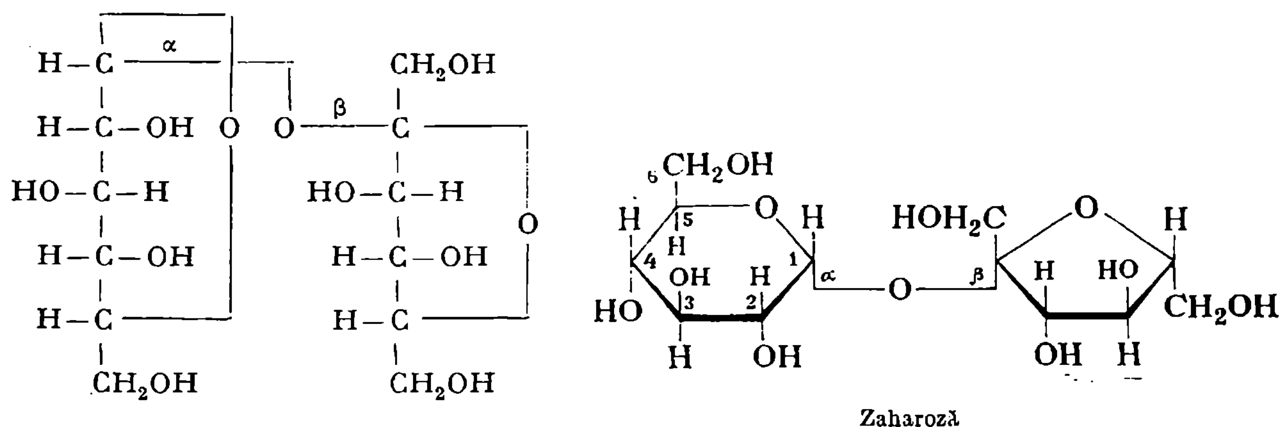


Lactoză

După configurația atomului de carbon al legăturii glicozidice se deosebesc α- și β-lactoza, dintre care configurația β este cea stabilă. Lactoza este deci o β-galactozidă.

Zaharoza trece prin hidroliză în D-glucoză și D-fructoză. Prin metilare, urmată de hidroliză, se obține 2,3,4,6-tetrametil-D-glucopiranoză

şi 1,3,4,6-tetrametil-D-fructofuranoză. Prin urmare, zaharoza este alcătuită dintr-un rest de D-glucopiranozidă şi un rest de D-fructofuranozidă, legate între ele prin legătură dicarbonilică. Ea este o D-glucopiranozido-D-fructofuranozidă :

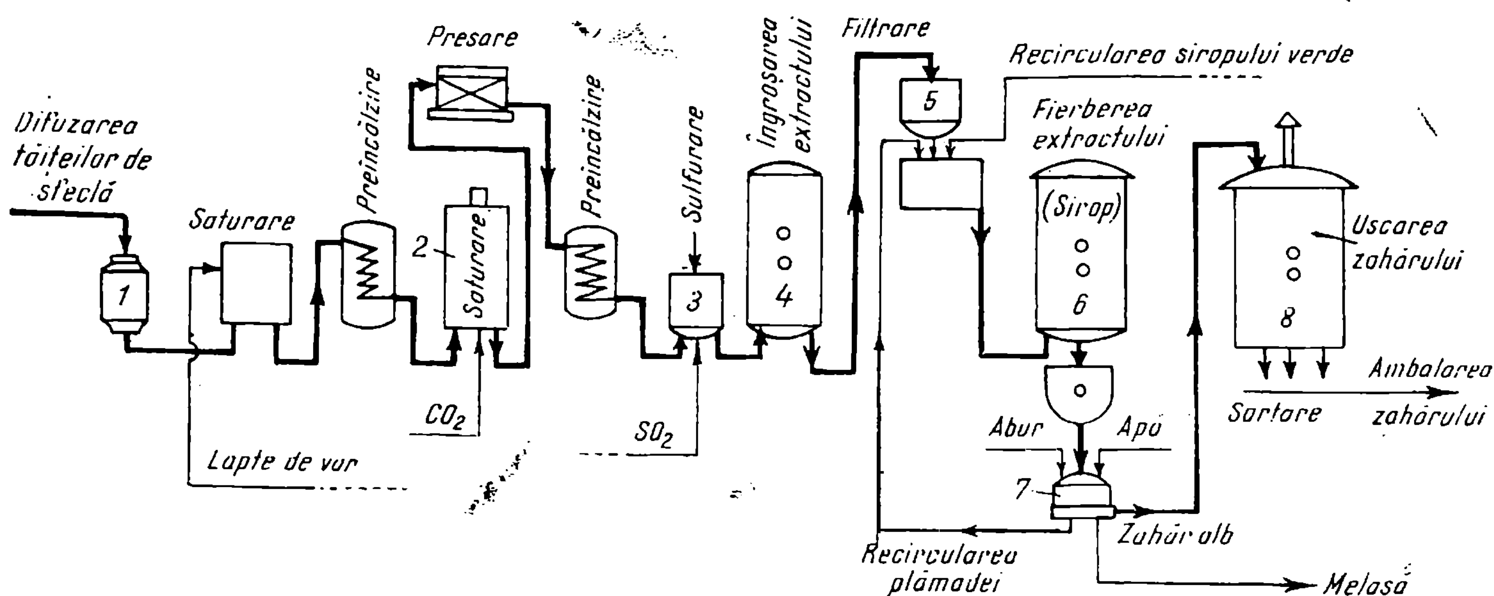


Zaharoză

În molecula zaharozei, glucoza este legată α-glicozidic, iar fructoza este legată β-glicozidic.

DIZAHARIDE MAI IMPORTANTE

Zaharoza (zahărul obişnuit), cea mai importantă dizaharidă, este răspîndită în regnul vegetal, mai ales în sucul florilor, în trestia de zahăr şi în sfecla de zahăr. Trestia de zahăr a fost mult timp singura materie primă pentru obţinerea zaharozei pe scară industrială. Ţările care nu au



88. Schema fabricării zahărului alb din sfeclă :
1 — baterie de difuzare ; 2 — saturator ; 3 — reactor de sulfurare ; 4 — evaporator ; 5 — filtru ; 6 — baterie de fierbătoare ; 7 — centrifugă ; 8 — uscător.

culturi de asemenea plantă, au introdus extragerea zahărului din sfecla de zahăr, aceasta fiind uşor de cultivat şi avînd aproximativ acelaşi conţinut în zahăr.

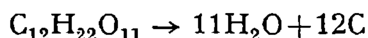
Prima etapă a fabricării zahărului (fig. 88) constă în tratarea cu apă fierbinte (circa 75°C), în difuzoare, a sfeclei de zahăr tăiată în tăiţei. Zahărul şi celelalte substanţe solubile din sfeclă trec în soluţie, iar impurităţile solubile se depun. Operaţia de difuziune se repetă ; soluţia primară de zahăr este trecută prin bateria de difuzoare, întîlnind tăiţei din ce în ce mai proaspeţi (care au fost mai puţin supuşi extracţiei). În modul acesta, în ultimul difuzor se obţine o soluţie ce conţine 12—15% zahăr. Ea se tratează cu lapte de var; rezultă zaharatul de calciu, solubil, o dată cu precipitarea sărurilor de calciu ale acizilor liberi, cum sînt acizii oxalic, citric, fosforic etc. Excesul de lapte de var se precipită cu un curent de bioxid de carbon. Separarea zaharatului de calciu de săruri şi de combinaţiile proteice, materiile colorante etc., insolubile, se face prin filtrare. În soluţia filtrată se trece din nou un curent de bioxid de carbon, după care carbonatul de calciu format se filtrează, iar soluţia de zaharoză se supune concentrării la presiune redusă (sub vid).

Cînd concentraţia siropului de zahăr ajunge la 80%, începe cristalizarea zahărului. Cristalele de zahăr sînt separate de soluţia-mamă prin centrifugare. În modul acesta se obţine un zahăr brut, care poate fi folosit ca atare, sau este supus unei rafinări (decolorarea soluţiei de zahăr cu cărbune animal sau cărbune activ, urmată de filtrare şi cristalizare).

Soluţia-mamă se supune din nou unei concentrări şi centrifugări, cînd se mai separă zahăr brut.

De la a doua centrifugare rămîne o soluţie groasă, vîscoasă, de culoare brună, *melasa*. Aceasta mai conţine o cantitate de zahăr, 40—50%, cum şi diferite impurităţi. Datorită conţinutului de zahăr, melasa poate fermenta; de aceea se foloseşte la fabricarea alcoolului. Din cenuşa de melasă se extrag săruri de potasiu. Rămăşiţele de tăiţei de sfeclă, *borhotul*, se întrebuinţează ca hrană pentru vite.

Zaharoza cristalizează în sistemul monoclinic. Este solubilă în apă şi insolubilă în alcool. Soluţiile de zaharoză nu prezintă mutarotaţie (din cauza legăturii dicarbonilice din moleculele de zaharoză). Ele sînt dextrogire : $[\alpha]_D^{20} = 66,5°C$. Prin încălzire, zaharoza se topeşte (185°C), după care se colorează în brun, adică se caramelizează. Prin încălzire mai puternică, se carbonizează, în urma eliminării complete a hidrogenului şi oxigenului de moleculă :



$$C_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow 11H_2O + 12C$$

Din cauza legăturii dicarbonilice, zaharoza nu reacţionează cu fenilhidrazina, nu reduce soluţia Fehling etc.

Cum prin hidroliză acidă (tratare cu acid) sau enzimatică (cu *zaharaze*) zaharoza se scindează într-un amestec de D-glucoză şi D-fructoză, şi deoarece zaharoza şi glucoza sînt slab dextrogire, iar fructoza este puternic levogiră, sensul de rotaţie a planului luminii polarizate al soluţiei de zaharoză hidrolizată este spre stînga : $[\alpha]_D^{20} = -20°$. De aici numele de *inversie* dat acestei hidrolize. Amestecul de glucoză şi fructoză se numeşte *zahăr invertit*.

Zaharoza reacţionează cu hidroxizii multor metale, formînd zaharaţi, de obicei solubili în apă.

Zahărul are mare importanţă ca aliment şi ca substanţă de îndulcire ; asimilarea unui gram de zaharoză în organism produce 4 cal.

Maltoza se obţine industrial din amidon prin hidroliză, de obicei enzimatică. În bobul de orez încolţit (malţ) se găseşte enzima *α-amilaza*,

care transformă amidonul în maltoză. În organismul animal se găsește de asemenea maltoză ca produs intermediar al scindării enzimatice a amidonului. Sub acțiunea enzimatică a *maltazei*, maltoza trece în glucoză.

Maltoza este o substanță cristalină, cu punct de topire 103°C, solubilă în apă. Soluțiile de maltoză sînt dextrogire și prezintă fenomenul de mutarotație. Datorită legăturii monocarbonilice din moleculă, maltoza reacționează cu fenilhidrazina, reduce soluția Fehling, poate fi oxidată la acid maltobionic etc.

Celobioza este un produs intermediar la hidroliza enzimatică a celulozei. Are structura asemănătoare maltozei, deosebindu-se de aceasta numai prin forma glicozidică: maltoza este o α-glucozidă, pe cînd celobioza este o β-glucozidă.

Celobioza este o substanță cristalină, cu p.t. 225°C, solubilă în apă. Soluțiile de celobioză sînt slab dextrogire și prezintă fenomenul de mutarotație.

Lactoza este zahărul din lapte, în care se găsește în proporție de circa 5%. Se poate obține din zerul de lapte, după îndepărtarea grăsimii (untului) și cazeinei. Hidroliza lactozei în D-glucoză și D-galactoză se poate face prin tratare cu acizi diluați sau sub influența enzimelor specifice, *lactazele*.

Lactoza este o substanță cristalină, greu solubilă în apă. În soluție apoasă există un echilibru între două forme, α și β, ambele dextrogire. Separarea α-lactozei de β-lactoză se poate face prin cristalizare fracționată. (La temperatura obișnuită se separă forma α, iar peste 93°C se separă forma β.)

Lactoza se folosește în alimentație și în preparatele farmaceutice.

POLIZAHARIDE

Polizaharidele sînt constituite după același principiu ca și oligozaharidele, adică prin eliminare de apă între mai multe molecule de monozaharide. Ca urmare, formula polizaharidelor ar trebui să fie $nC_6H_{12}O_6-(n-1)H_2O$. Însă cînd n are o valoare foarte mare, formula nu se deosebește cu mult de formula $(C_6H_{10}O_5)_n$; de aceea s-a convenit să se atribuie polizaharidelor această formulă mai simplă.

Polizaharidele sînt combinații macromoleculare, aparent amorfe (prin analiză cu raze X s-a observat că au însă structură microcristalină). Sînt greu solubile sau chiar insolubile în apă, formînd uneori soluții coloidale. Nu au gust dulce. Prin încălzire nu se topesc, ci se descompun. Prin hidroliză dau monozaharide.

Resturile de monozaharide sînt de obicei de formă piranozică; legătura între ele se face, ca și în cazul oligozaharidelor, printr-un atom de oxigen al hidroxilului glicozidic.

Unele polizaharide sînt formate din pentoze (*pentozani*), iar altele, din hexoze (*hexozani*). Dintre hexozani, mai importanți sînt cei compuși din D-glucoză, adică *glucozanii*.

Polizaharidele fiind combinații macromoleculare, gradul lor de polimerizare (mai exact, gradul de policondensare) nu poate fi exprimat prin cifre exacte. Pentru aprecierea lui se determină masa moleculară a substanței (se iau valori medii).

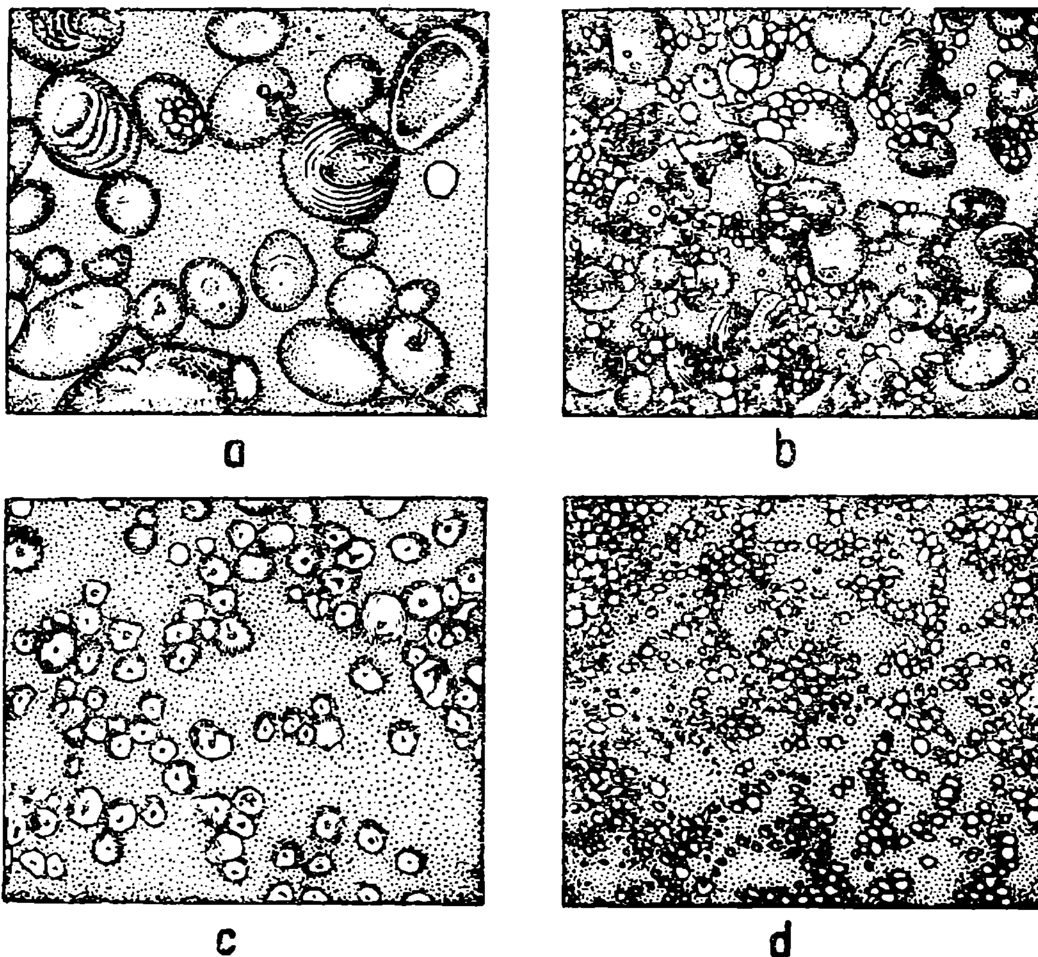
Structura unei macromolecule de polizahridă poate fi liniară sau ramificată.

Polizaharidele sînt foarte răspîndite în regnul vegetal. Uneori formează substanța de rezervă pentru plantă, ca în cazul amidonului, alteori intervin la formarea scheletului plantei, ca în cazul celulozei. Și în organismul animal se întîlnesc polizaharide (glicogen, chitină etc.).

POLIZAHARIDE MAI IMPORTANTE

Amidonul se formează în părțile verzi ale plantelor, ca un produs de fotosinteză din bioxid de carbon. Amidonul rezultat pe cale biochimică se depozitează sub formă de mici granule albe, în „cloropaste".

Granulele de amidon au dimensiuni de 20—100 μ; ele se deosebesc ca formă și structură după natura plantei (fig. 89). Cantitățile de amidon



89. Granule de amidon din diferite plante:
a — cartof; *b* — ovăz; *c* porumb; *d* — orez.

depozitate în plante sînt foarte mari; de exemplu, boabele de orez pot acumula pînă la 80% amidon; cele de porumb, pînă la 70%; cele de grîu, pînă la 75%; tuberculele de cartofi, pînă la 24%.

Deoarece membranele vegetale sînt impermeabile pentru coloizi, amidonul nu poate fi transportat ca atare în interiorul plantei. El poate fi însă degradat enzimatic pînă la glucoză. Aceasta poate migra în plantă şi se transformă din nou în ,,amidon de rezervă'', în special în tubercule sau în seminţe.

Amidonul se extrage industrial din cartofi, orez, grîu şi porumb. Pentru aceasta, tuberculele de cartofi sînt tocate, ca să se spargă pereţii celulelor ce conţin granulele de amidon. Masa obţinută este trecută prin site, sub un curent de apă. Granulele de amidon trec prin sită şi se depun pe fundul vasului, de unde se adună, se spală şi se usucă la cel mult 30°C. Chiar uscat, amidonul mai conţine pînă la 20% apă. În afară de apă, mai conţine impurităţi: resturi de substanţe proteice, celuloză, bioxid de siliciu, fosfaţi etc.

Amidonul este o pulbere albă. Faţă de apă se comportă deosebit. În apă rece este insolubil; încălzit cu apă la circa 50°C, formează o soluţie vîscoasă, lipicioasă, care la răcire devine un gel translucid, numit *cocă*. Formarea lui se datoreşte umflării puternice, prin îmbibare, a granulelor de amidon pînă cînd, brusc, ele crapă. Momentul ruperii granulelor de amidon variază cu natura plantei de la care provine amidonul. Prin încălzire îndelungată, coca se transformă într-un sol coloidal fluid, care însă nu este stabil; lăsat mai mult timp la rece, se separă din nou amidonul sub formă greu solubilă.

Soluţiile de amidon sînt puternic dextrogire.

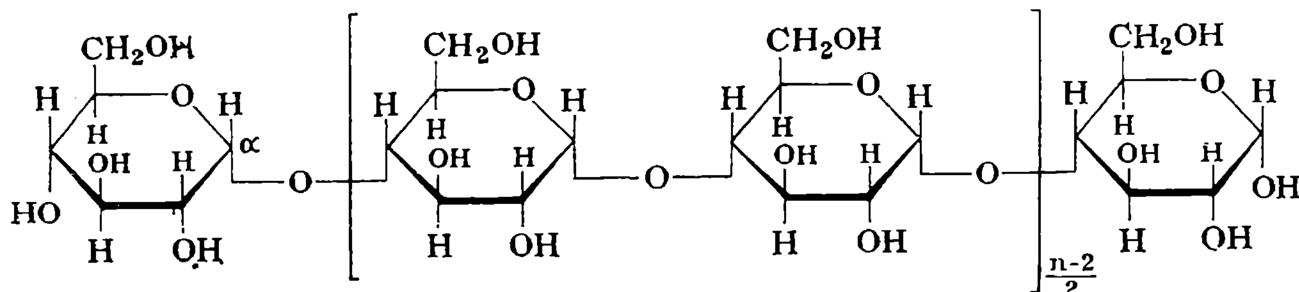
Hidroliza amidonului se poate face diferit. Prin hidroliză acidă (tratare cu acizi), amidonul formează D-glucoza; prin hidroliză enzimatică, formează maltoză sau dextrine. Enzimele care hidrolizează amidonul se numesc *amilaze*. Există două amilaze: *α-amilază*, care transformă amidonul în dextrine, şi *β-amilaze*, care transformă amidonul în maltoză. În natură, ele se găsesc de obicei împreună. Sucul pancreatic şi saliva conţin însă, aproape exclusiv α-amilază, pe cînd în boabele de soia, de exemplu, există aproape numai β-amilază.

În industrie se aplică hidroliza enzimatică a amidonului pentru fabricarea berei şi a alcoolului din cereale.

Compoziţia amidonului. Amidonul este un amestec de două polizaharide: *amiloza*, care se găseşte în interiorul granulei de amidon, şi *amilopectina*, care se găseşte în învelişul granulei. Separarea lor se face cu greutate.

Amiloza este partea solubilă din amidon, iar amilopectina, partea insolubilă; numai ea formează coca. Cu iodul, amiloza dă o coloraţie albastră intensă, iar amilopectina, o coloraţie roşie-violetă. Coloraţia albastră este atribuită formării unor ,,combinaţii de incluziune'', rezultate în urma aşezării atomilor de iod uniţi sub formă de lanţ —I—I— în interiorul spiralei formate de macromolecule de amiloză. Reacţia dintre amidon şi iod este foarte sensibilă şi foloseşte la identificarea amidonului (sau a iodului).

Macromolecula de amiloză are o structură liniară sau puțin ramificată, cu un grad de polimerizare $n = 600-1200$. Ea este formată din resturi de D-glucopiranoză unite prin legături α-glicozidice, în pozițiile 1,4 :



Macromolecula de amiloză

Macromolecula de amilopectină este formată tot din resturi de D-glucopiranoză, care conțin însă și puțin fosfor (0,2 %) ; acesta este legat de restul de glucoză sub forma unor resturi de acid fosforic.

Spre deosebire de amiloză, macromolecula de amilopectină (n=6 000—36 000 resturi de D-glucoză) are o structură foarte ramificată; ea este formată din catene de 18—26 resturi de 1,4-D-glucopiranoză unite prin legături 1,4-α-glicozidice, cum și prin legături 1,6-α-glicozidice.

Cum în amidon predomină amilopectina (80—90 %), proprietățile amidonului sînt în cea mai mare parte determinate de aceasta.

Dextrinele sînt polizaharide a căror masă moleculară este mai mică decît a amidonului ; ele sînt produse de hidroliză parțială a amidonului. Masele lor moleculare sînt cuprinse în limite destul de mari ; cele cu mase moleculare mai mari dau cu iodul o colorație roșie-violetă, pe cînd cele cu mase moleculare mici, nu dau colorație.

În practică, dextrinele se obțin prin încălzirea amidonului. Folosirea amidonului la apretarea țesăturilor textile se datorește transformării lui, sub acțiunea fierului de călcat, în dextrine, care imprimă țesăturii un apret lucios.

Amidonul se mai întrebuințează ca material adeziv (pentru cleiuri). Importanța lui ca substanță nutritivă este considerabilă. În organism, el este degradat de enzimele din aparatul digestiv, în glucoză, care parțial este degradată mai departe, parțial este transformată în glicogen (v. „Transformările biochimice ale monozaharidelor").

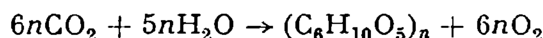
Glicogenul este o polizaharidă răspîndită mai ales în regnul animal, deosebindu-se prin aceasta de amidon, care este produs exclusiv de plante. Cele mai mari cantități de glicogen se găsesc în ficat (pînă la 18 %) și în mușchi (pînă la 4 %). El reprezintă rezervele rezultate din transformarea hidraților de carbon introduși cu alimente. Se găsește și în unele plante, cum sînt ciupercile și drojdiile.

Ca și amilopectina, glicogenul este o macromoleculă formată din 2 400—24 000 resturi de D-glucoză, avînd o structură foarte ramificată.

Glicogenul este o pulbere albă, amorfă, solubilă în apă. Soluțiile de glicogen sînt puternic dextrogire. Cu iodul, glicogenul dă o colorație roșie-brună.

Glicogenul nu este reducător. Prin hidroliză el se transformă în D-glucoză.

Celuloza este polizaharida ce formează pereții celulelor vegetale (împreună cu hemiceluloze, lignină, pentozani, materii pectice, rășini etc.). Ea imprimă planetei rezistență mecanică și elasticitate. Formarea celulozei în plante este urmarea unui proces biochimic de fotosinteză din bioxid de carbon și apă :



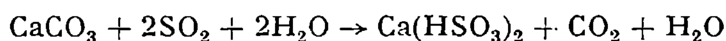
$$6nCO_2 + 5nH_2O \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + 6nO_2$$

Procentul de celuloză din plante este variabil. Cantitatea cea mai mare de celuloză este conținută în fibrele de bumbac (85—95%); lemnul arborilor conține în medie 50% celuloză.

Pentru obținerea celulozei din plante, trebuie îndepărtate diferite *incruste*, adică lignina, pentozanii, hexozanii, materiile pectice etc. cu care constituie împreună fibra lemnoasă. Pentru separarea celulozei din plante există mai multe metode.

Cele mai mari cantități de celuloză se obțin din lemn. Pentru aceasta, lemnul destinat fabricării celulozei, după cojire, este tăiat în bucățele mici și uscat după care este tratat chimic.

Procedeul cu bisulfit este cel mai răspîndit dintre toate tratamentele chimice. Se numește astfel datorită leșiei de sulfit acid de calciu cu care se tratează lemnul. Leșia se prepară trecînd un curent de bioxid de sulf printr-un turn în care se găsește carbonat de calciu, sub o ploaie fină de apă :



$$CaCO_3 + 2SO_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(HSO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Tratarea lemnului cu leșie sulfitică se face la circa 140°C și 5 at, în autoclave, timp de 10—15 h. Celuloza rămîne în stare solidă, pe cînd lignina trece în soluție, sub formă de acizi ligninsulfonici; polizaharidele care se mai găsesc în lemn sînt hidrolizate pînă la monozaharide. După terminarea reacției, amestecul este trecut în vase de decantare, pentru separarea celulozei. Aceasta este apoi spălată cu apă, stoarsă la prese și uscată. De obicei este scămoșată pentru egalizare; pasta de celuloză obținută se mai poate supune unei operații de înălbire (în mod curent cu clor).

Celuloza brută este trecută prin valțuri; foile obținute sînt apoi trimise în consum.

Calitățile obișnuite de celuloză se întrebuințează la fabricarea hîrtiei; cele superioare sînt întrebuințate pentru fabricarea mătăsii artificiale (viscoza), sau pentru prepararea explozivilor.

Leșiile rămase de la fabricarea celulozei, așa-numitele *leșii bisulfitice*, sînt valorificate. Ele se pot întrebuința în tăbăcărie sau, concentrate, dau o smoală de celuloză, un foarte bun liant pentru brichete. Conținînd și cantități mici de monozaharide, leșiile bisulfitice pot produce, prin fermentație, etanol (5—10 l C_2H_5OH/m^3 leșie).

Procedeul cu hidroxid de sodiu constă în tratarea lemnului cu leșii diluate de hidroxid de sodiu, la 170°C și 7—8 at.

Procedeul cu sulfat constă în tratarea lemnului cu hidroxid de sodiu și sulfură de sodiu (obținută prin reducerea sulfatului de sodiu ce se adaugă în timpul procesului), la circa 170°C și 7—8 at.

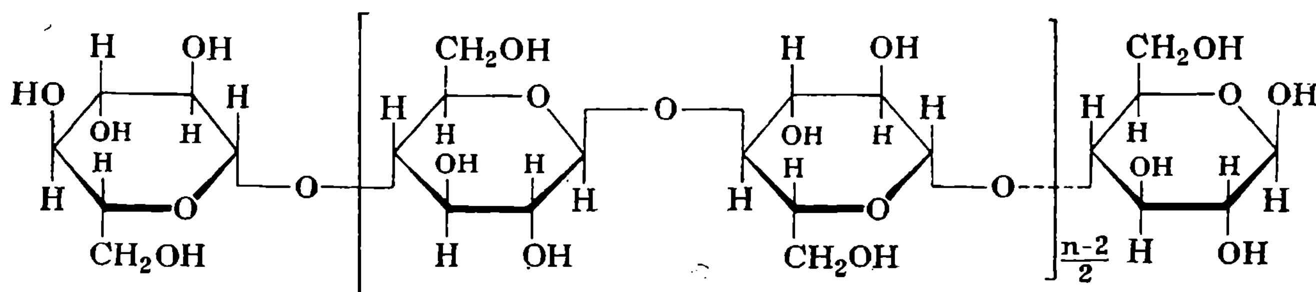
Celuloza obținută este închisă la culoare, dar are rezistență mecanică. Este utilizată pentru ambalaje. Leșiile sînt valorificate.

Procedeul cu acid azotic este un procedeu recent în care se folosește, ca agent de atac, acidul azotic.

Cînd se folosește bumbacul ca materie primă, se preferă tratamentul cu leșie de hidroxid de sodiu. Celuloza din bumbac are un grad înaintat de puritate (99,85 %).

La noi în țară baza de materii pentru obținerea celulozei — lemnul — a fost lărgită prin valorificarea stufului din Delta Dunării. La Combinatul de prelucrarea și industrializarea stufului Brăila se produc cartoane, aglomerate de stuf pentru construcții, celuloză pentru fibre etc. De asemenea, celuloza se obține și din paie la Combinatul de la Călărași.

Celuloza este o macromoleculă cu un grad de policondensare foarte variabil (3 000 — 12 000). Ea este formată din resturi de D-glucopiranoză, unite între ele prin legături β-glicozidice, în pozițiile 1,4:



Macromoleculă de celuloză

Macromoleculele celulozei sînt *filiforme*; în unele regiuni ele sînt orientate paralel (*regiuni de cristalite*), iar în alte regiuni sînt împletite, cu goluri între ele (*regiuni amorfe*).

În regiunile unde macromoleculele sînt orientate paralel se formează un număr mare de legături de hidrogen între grupele —OH ale macromoleculelor, ceea ce conferă rezistență fibrei.

Celuloza pură este o substanță albă, fără gust și miros, cu mare rezistență mecanică. Această proprietate este determinată de lungimea macromoleculelor de celuloză, cum și de orientarea lor paralelă.

Celuloza este insolubilă în apă. Din cauza numeroaselor legături de hidrogen între macromolecule, apa nu poate pătrunde în interiorul cristalitelor pentru a produce o îmbinare și o depărtare a moleculelor unele de altele; ea produce doar o îmbinare limitată. Higroscopicitatea celulozei (celuloza absoarbe umiditatea din aer) este datorită fixării moleculelor de apă numai în regiunile exterioare ale cristalitelor sau în regiunile amorfe ale macromoleculelor. De aceea, cantitatea de apă reținută de fibrele de celuloză este mică.

Acizii minerali diluați, de asemenea, nu dizolvă celuloza.

Acizii minerali concentrați, ca acidul sulfuric, acidul clorhidric, acidul fosforic, o dizolvă. Dizolvarea este precedată de îmbibare, din care cauză soluțiile de celuloză sînt vîscoase. Acțiunea acizilor constă în hidroliza legăturilor glicozidice între resturile de glucoză și deci micșorarea

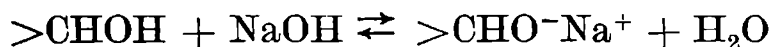
gradului de polimerizare; rezultă *hidroceluloze*. După tăria acidului şi durata acţiunii se obţin hidroceluloze cu proprietăţi diferite.

Prin hidroliză acidă (cauzată de acid clorhidric suprasaturat) celuloza se transformă în D-glueoză, proprietate pe care se bazează fabricarea etalonului din lemn.

Prin hidroliză enzimatică (produsă de *celulaze*), celuloza este trecută în celobioză. Enzima nu este conţinută în sucul digestiv al omului şi animalelor superioare. De aceea, celuloza nu poate constitui un aliment pentru aceste vieţuitoare. Ea este însă secretată de anumite baterii în traectul intestinal al ierbivorelor.

Hidroxizii alcalini, în soluţii diluate, produc o îmbibare mai puternică decît apa, dar tot limitată, a fibrelor de celuloză. De aceea celuloza, practic, nu este solubilă în soluţii diluate de hidroxizi alcalini.

La „mercerizarea bumbacului", care constă în tratarea celulozei cu soluţii de circa 20% hidroxizi alcalini, se produce o îmbibare înaintată, „întramicelară", şi o scurtare a fibrei de celuloză. Prin înlocuirea parţială a hidrogenului hidroxilic cu sodiu se formează aşa-numita *celuloză sodată* sau *alcali-celuloză*, care are caracterul unui alcoxid:



$$>CHOH + NaOH \rightleftarrows >CHO^{-}Na^{+} + H_2O$$

Prin tratare cu apă, celuloza sodată suferă o hidroliză, cu regenerarea celulozei iniţiale, dar sub formă de *hidrat-celuloză* (nume dat impropriu, deoarece se credea că sub această formă, celuloza conţine apă). Hidrat-celuloza are aceleaşi proprietăţi chimice ca şi celuloza nativă, dar se deosebeşte prin structura fizică.

Dacă gradul de polimerizare al celulozei este mic sau, mai ales, cînd cationul hidroxidului are volum mare sau este hidratat, îmbibarea este atît de puternică încît macromoleculele se desprind între ele, adică se dizolvă. Astfel, celulozele cu grad de polimerizare mai mic de 300 se dizolvă chiar în soluţie 10% de NaOH, la rece.

Dizolvantul caracteristic al celulozei este *soluţia cuproxam*, ce conţine $[Cu(NH_3)_4]\cdot(OH)_2$ (*reactivul Schweizer*). Din asemenea soluţii, celuloza poate fi precipitată prin adăugare de multă apă sau prin neutralizare cu acizi minerali. De aceea, dacă celuloza dizolvată în soluţie de hidroxid tetrammino-cupric este trecută prin filiere (duze cu orificii foarte fine) şi apoi într-o baie acidă, precipită celuloza sub formă de fire, ce pot fi ţesute. Acestea formează aşa-numita *mătase de cupru*. Sub formă precipitată, celuloza are o altă structură fizică decît celuloza iniţială; deşi are aceeaşi compoziţie chimică, ea este hidrat-celuloză. Gradul de polimerizare la mătasea de cupru este 400—500.

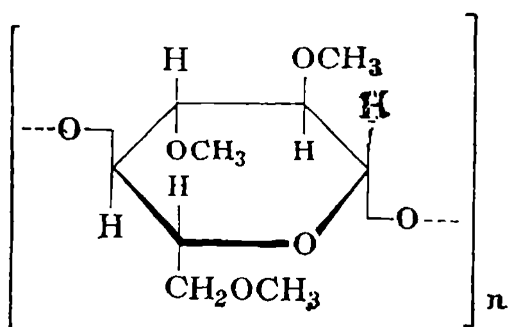
Din cauza structurii sale, celuloza nu este reducătoare (numai ultimul rest de D-glucoză poate reduce soluţia Fehling, ceea ce reprezintă foarte puţin faţă de macromoleculă).

Prin încălzire, celuloza se descompune, mai ales în prezenţa oxigenului.

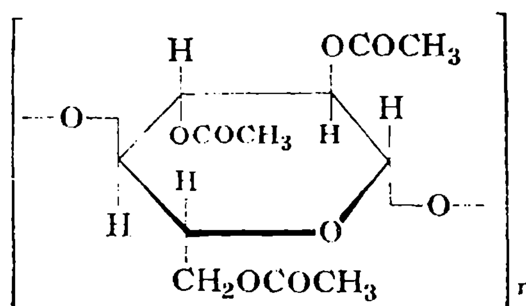
Oxidanții energetici (acid hipocloros, hipocloriți, permanganat de potasiu, acid azotic diluat, apă oxigenată etc.) formează *oxicelulozele*, amestecuri de produse de oxidare, rezultate prin ruperea moleculei. Cu cît oxidarea este mai energică, cu atît aceste produse au molecule mai mici. De aceea, la o albire prea intensă a țesăturilor textile, rezistența fibrei de celuloză scade.

Prezența celor trei grupe —OH libere în fiecare rest al macromoleculei celulozei, $[C_6H_{10}O_2(OH)_3]_n$, face posibilă o serie de reacții caracteristice pentru celuloză, de importanță practică.

Dacă celuloza sodată se tratează cu halogenuri sau cu sulfați neutri de alchil, în mediu alcalin, se obțin *eteri* ai celulozei. Dintre aceștia, cei mai folosiți sînt etil-, metil- și benzil-celuloza. Ele sînt substanțe cu solubilități variabile, după gradul de alchilare. Astfel, trimetilceluloza este insolubilă în apă, pe cînd produsele de metilare incompletă sînt solubile.



Trimetilceluloză



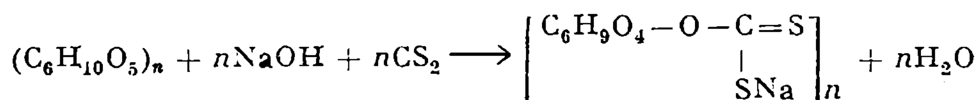
Triacetat de celuloză

Celuloza formează cu ușurință *esteri*. Aceștia nu rezultă prin tratarea celulozei cu acizi organici, ci cu anhidride sau cu cloruri de acizi. Astfel, *acetații de celuloză* (*acetilceluloza*) se obțin prin tratarea celulozei cu un amestec de acetanhidridă și acid acetic, în prezența unei cantități mici de acid sulfuric drept catalizator. Această metodă este aplicată și în tehnică. Acetilceluloza are o formulă aproape corespunzătoare triacetatului de celuloză însă gradul de polimerizare este mai mic decît în cazul celulozei pure (200—350).

Prin încălzirea triacetatului de celuloză cu acizi diluați rezultă *celita*, care este un amestec de diacetat și triacetat de celuloză. Ea este insolubilă în cloroform, dar solubilă în acetonă. Fiind un material neinflamabil, este folosită pentru confecționarea filmelor cinematografice, la fabricarea materialelor plastice asemănătoare celuloidului (*celon*), la fabricarea unor fibre artificiale („*mătase acetat*") etc.

Pentru obținerea mătăsii acetat se dizolvă acetatul de celuloză în acetonă și soluția obținută se trece prin filiere; acetona evaporîndu-se într-un curent de aer cald, rămîn fire foarte fine de acetat de celuloză. Acestea sînt răsucite apoi mai multe împreună și formează firul cu care se confecționează diferite țesături.

Xantogenații de celuloză se obțin prin tratarea celulozei sodate cu sulfură de carbon :



$$(C_6H_{10}O_5)_n + nNaOH + nCS_2 \longrightarrow \left[\begin{array}{c} C_6H_9O_4-O-C=S \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad SNa \end{array}\right]_n + nH_2O$$

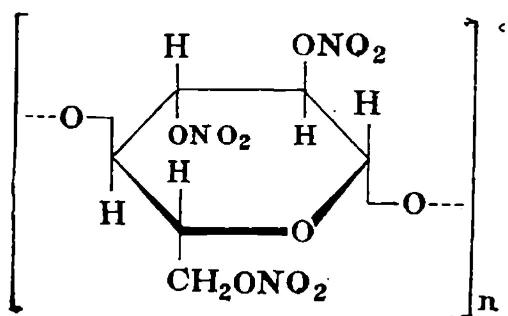
(Xantogenatul de celuloză este sarea de sodiu a acidului ditiocarbonic esterificat cu celuloză.)

Xantogenații de celuloză proaspăt preparați formează cu apa soluții coloidale. Cu timpul, soluția îmbătrînește („maturare“) și devine din ce în ce mai vîscoasă (se reface parțial celuloza din soluție). De aici vine și numele de *soluții de viscoză.* Prezența alcaliilor favorizează această transformare. Acizii descompun xantogenații de celuloză cu formare de celuloză (sub formă de hidrat-celuloză) și sulfură de carbon. De aceea, dacă se trec soluții de viscoză prin filiere în mediu acid (de exemplu soluție de acid sulfuric), se regenerează celuloza sub formă de fibre. Acesta este principiul obținerii fibrelor mătăsii artificiale *viscoza.* Gradul de polimerizare la viscoză este 250—400.

Dacă firul de viscoză este tăiat în bucăți de 3—15 cm lungime, care apoi sînt toarse în fire la fel ca bumbacul sau lîna, se obține *celofibra,* folosită de asemenea în industria textilă. Dacă viscoza este turnată în foi și apoi precipitată în baie de acid sulfuric, se obține *celofanul,* transparent și incolor (se poate colora diferit), folosit la ambalaj.

Importanță tehnică mai au esterii anorganici ai celulozei, și anume *nitrații de celuloză,* numiți impropiu *nitroceluloze.* Ei se obțin prin tratarea celulozei cu acid azotic amestecat cu acid sulfuric (sau acid fosforic), acesta avînd funcție de deshidratant.

Nitrocelnlozele sînt foarte inflamabile. După gradul de nitrare există mai multe calități de nitroceluloze.



Trinitrat de celuloză

Cel mai înalt grad de nitrare îl are *fulmicotonul* (*piroxilina*). Conținînd 2,7 resturi NO_2 la 1 rest C_6, el are o compoziție aproape identică cu a unui trinitrat de celuloză.

Se prepară dintr-o calitate superioară de celuloză, obținută din linters (firișoare) de bumbac. Are o structură fibroasă ca și celuloza.

Fulmicotonul este foarte inflamabil. În aer liber arde instantaneu, fără explozie, dar explodează violent cînd este lovit sau cînd i se transmite deodată o temperatură mare. La arderea lui se produc cantități mari de gaze : hidrogen, vapori de apă, oxid și bioxid de carbon, azot.

Pentru calitățile lui de exploziv, fulmicotonul este folosit la fabricarea pulberii fără fum.

Nitrocelulozele cu un grad de nitrare mai scăzut, conținînd circa 2,2 resturi NO_2 la 1 rest C_6, constituie *colodiul*. El este de fapt un dinitrat de celuloză. Este de asemenea inflamabil.

Soluțiile de colodiu în amestec de alcool-eter se folosesc în medicină pentru acoperirea rănilor sau în tehnică, drept liant.

Amestecînd o soluție de colodiu cu o soluție alcoolică de camfor se obține *celuloidul*, una din primele materiale plastice cunoscute. El poate fi colorat adăugînd coloranți în amestecul de materii prime. De asemenea, se poate obține transparent sau opac. Celuloidul este inflamabil și solubil în diferiți dizolvanți organici, mai ales în acetonă. Se întrebuințează la confecționarea de filme cinematografice, diferite obiecte uzuale etc.

Nitroceluloza în soluție de alcool-eter, trecută prin filiere, în mediu apos, formează fire rezistente, dar foarte inflamabile. De aceea, ele sînt tratate cu sulfură acidă de sodiu; rezultă celuloza sub formă de hidratceluloză. Acest procedeu, cunoscut sub numele de *procedeul Chardonnet*, a fost primul procedeu de fabricare a mătăsii artificiale (cu același nume).

Din nitroceluloză cu grad de nitrare scăzut și cu grad de polimerizare mic se pot fabrica lacuri rezistente la lumină și la intemperii. Drept dizolvant se folosesc esteri alifatici amestecați cu toluen și xilen, iar drept plastifiant, ulei de ricin, rășini naturale etc.

Hemicelulozele sînt un amestec de pentozani și hexozani, polizaharide care însoțesc celuloza.

Dintre pentozani, cel mai important este *xilanul*. Acesta are macromolecula formată din resturi de D-xiloză (în formă piranozică) unite prin legături β-glicozidice, în pozițiile 1, 4, avînd drept grupe terminale niște pentoze (L-arabinoză, în formă furanozică).

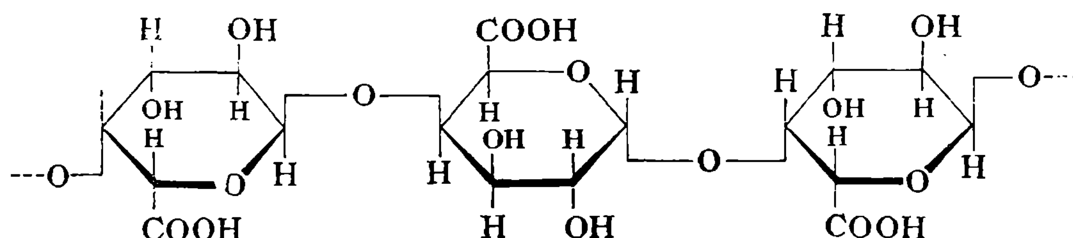
Dintre hexozani, cel mai important este *mananul*, care are macromolecule formate din resturi de D-manoză (în formă piranozică) unite prin legături 1, 4-β-glicozidice.

Prin hidroliza pentozanilor se obțin D-xiloză și L-arabinoză; prin hidroliza hexozanilor rezultă D-glucoză, D-galactoză și D-manoză. Hidroliza lor se face mai repede decît la celuloze.

Gumele vegetale sînt substanțe vîscoase, transparente, secretate de plantă prin incizie. Ele sînt săruri metalice (de Ca, Mg, K etc.) ale unor acizi macromoleculari, formați din resturi de hexoze (de exemplu, D-galactoză), pentoze (de exemplu, L-arabinoză), acizi uronici, cu structură complicată. Cu apa formează lichide cleioase. Dintre toate gumele vegetale, cea mai importantă este guma arabică, obținută dintr-o specie de salcîm din Africa.

Materiile pectice se găsesc în fructele unor plante (agrișe, mere etc.). Ele sînt amestecuri de pectină cu poliarabinoze și poligalactoze.

Pectina este un ester şi o sare a acidului poligalacturonic (acidul pectic). Aceasta este formată din resturi de acid D-galacturonic (forma piranozică) unite prin legături α-glicozidice, în poziţiile 1, 4 :



O parte din grupele —COOH ale acidului pectic sînt esterificate prin grupe $-CH_3$, iar la o altă parte din ele, hidrogenul este înlocuit cu un metal.

Există diferite materii pectice care se deosebesc între ele prin gradul de polimerizare.

Datorită prezenţei lor, prin fierberea fructelor cu zahăr se formează la răcire, geluri.

LIGNINA

Lignina este conţinută în lemn, sub formă de incruste. Pentru obţinerea ei, lemnul se tratează cu acid clorhidric concentrat sau cu soluţie cuproxam, care dizolvă polizaharidele şi rămîne lignina. Este o masă brună, insolubilă în apă şi dizolvanţi organici. Lignina este dizolvată de hidroxidul de sodiu sau de sulfitul acid de calciu, la fierbere, proprietate folosită la separarea celulozei din material lemnos.

Structura ligninei nu este încă perfect cunoscută. Sînt cunoscute două tipuri de lignine : *lignina de conifere* şi *lignina de foioase*; ambele tipuri rezultă prin policondensarea unor derivaţi aromatici (spre deosebire de polizaharide, care sînt combinaţii alifatice), şi anume, lignina de conifere este un derivat al pirocatechinei, iar lignina de foioase, un derivat al pirogalolului. Macromoleculele de lignină conţin 15—20% grupe metoxil, ceea ce explică formarea metanolului la distilarea uscată a lemnului.

Identificarea ligninei se poate face după culoarea galbenă pe care o dă cu sărurile de anilină, sau după culoarea roşie pe care o dă cu floroglucina, în soluţie clorhidrică.

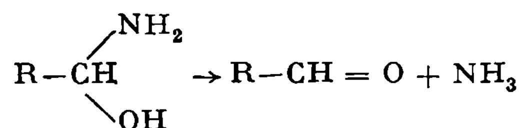
Lignina extrasă din conifere poate fi folosită la prepararea vanilinei.

HIDROXI-AMINE

După cum arată şi numele, hidroxi-aminele sînt substanţe care conţin în moleculă atît grupa funcţională amino, cît şi grupa funcţională hidroxil. Se deosebesc : *amino-alcooli* şi *amino-fenoli*.

AMINO-ALCOOLI

Structură. Se consideră amino-alcooli combinațiile organice în a căror moleculă grupele funcționale sînt legate de atomi de carbon diferiți. Nu se cunosc amino-alcooli care conțin grupe funcționale legate de același atom de carbon din moleculă, adică de tipul :

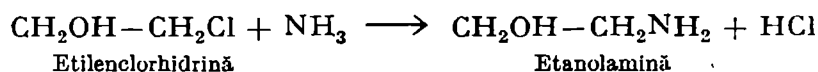


Grupa amino poate fi *primară, secundară* sau *terțiară*; la fel și grupa hidroxil.

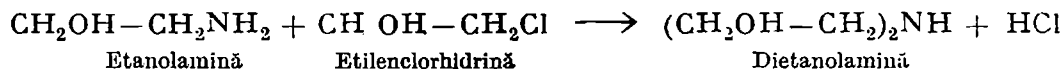
Cel mai simplu amino-alcool este *etanolamina*, $CH_2OH-CH_2NH_2$.

Metode de preparare. Amino-alcoolii se obțin mai ales prin introducerea unei grupe amino în molecula unei substanțe ce conține grupa hidroxil.

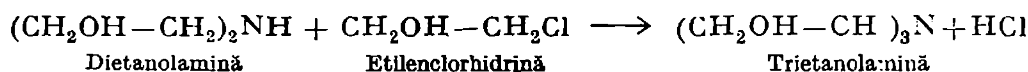
1. Acțiunea amoniacului asupra halohidrinelor este o metodă curentă pentru obținerea, de exemplu, a etanolaminei :



a dietanolaminei :

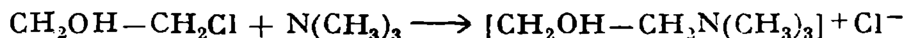


și a trietanolaminei :

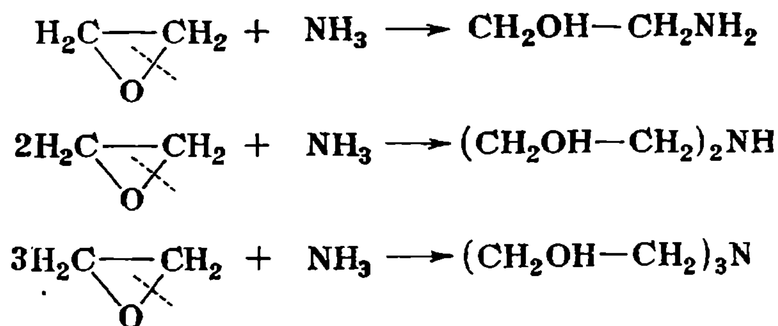


care apoi se separă prin distilare.

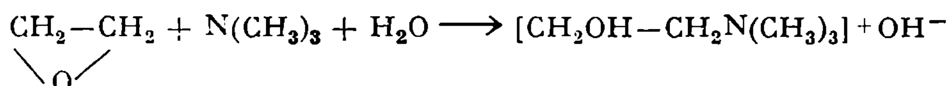
În loc de amoniac se pot folosi amine primare sau secundare. În cazul aminelor terțiare se obțin săruri cuaternare de amoniu :



2. Adiția amoniacului la etilenoxid este o altă metodă de obținere a amino-alcoolilor. Moleculele de amoniac se fixează rupînd ciclul oxidic :



În loc de amoniac se pot folosi amine primare și secundare. Aminele terțiare dau, prin adiție la etilenoxid, baze cuaternare de amoniu:



Proprietăți. Amino-alcoolii sînt lichide vîscoase, miscibile cu apă și alcool, greu solubile în hidrocarburi și eter. Fierb la temperaturi ridicate.

Amino-alcoolii sînt baze mai slabe decît amoniacul. Deshidratanții, cum este acidul sulfuric, transformă amino-alcoolii în amine nesaturate.

AMINO-ALCOOLI MAI IMPORTANȚI

Etanolaminele, respectiv *etanolamina*, $CH_2OH-CH_2NH_2$, *dietanolamina*, $(CH_2OH-CH_2)_2NH$, și *trietanolamina*, $(CH_2OH-CH_2)_3N$, se obțin în industrie prin acțiunea amoniacului asupra etilenoxidului. Separarea lor se face prin distilare la presiune scăzută.

Etanolamina (*β-aminoetanolul*, numit și *colamina*) este un lichid cu punct de fierbere 171°C, vîscos și higroscopic.

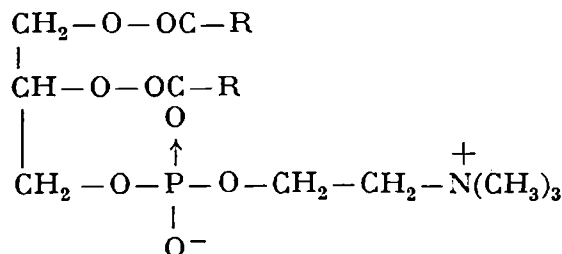
Dietanolamina este un lichid ce fierbe la 270°C, care se deshidratează cu ușurință prin fierbere cu acid sulfuric.

Trietanolamina este un lichid incolor, cu punct de fierbere 270°C (la 150 mm Hg). Este un produs industrial folosit ca adaos la fabricarea unor săpunuri-paste (săruri ale etanolaminei cu acizi grași), buni emulgatori ai uleiurilor etc., la înmuierea fibrelor textile, ca absorbant pentru unele gaze (CO, H_2S, HCN), în cosmetică etc.

Unii derivați ai etanolaminelor sînt produse valoroase ale industriei medicamentelor. Astfel, *N-dietilaminoetanolul*, $CH_2OH-CH_2N(C_2H_5)_2$, esterificat cu acidul *p*-aminobenzoic dă o combinație al cărei clorhidrat este cunoscutul medicament *novocaina*.

Colina, $[CH_2OH-CH_2N(CH_3)_3]^+OH^-$, este baza cuaternară de amoniu a colaminei metilate. Ea se găsește în stare liberă în ficat, dar mai ales sub formă de *lecitină*, în ouă, creier, nervi, sînge și în unele plante.

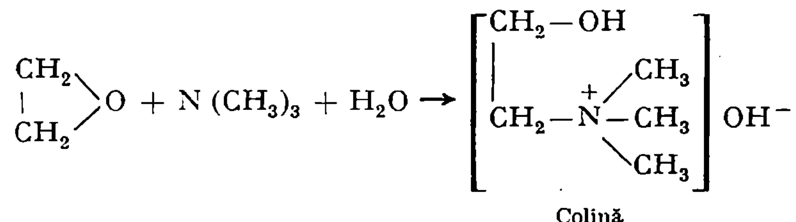
Lecitinele sînt derivați ai acidului glicerinfosforic, în care două grupe —OH libere ale glicerinei sînt esterificate prin acizi grași superiori, în timp ce acidul fosforic esterifică concomitent o grupă funcțională —OH din molecula glicerinei și grupa funcțională —OH a colinei:



(unde R este radicalul acidului gras).

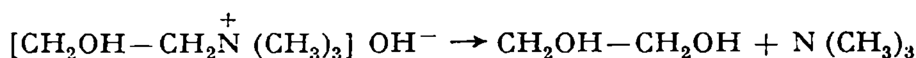
Prin hidroliza lecitinelor (încălzire cu acizi diluați sau baze diluate) rezultă acid glicerin-fosforic, acizi grași și colină. De obicei, colina se obține din lecitina extrasă din gălbenușul de ou.

Sinteza colinei a fost realizată tratîndu-se etilenoxidul, în soluție concentrată, cu trimetilamină (*Würtz*, 1868):



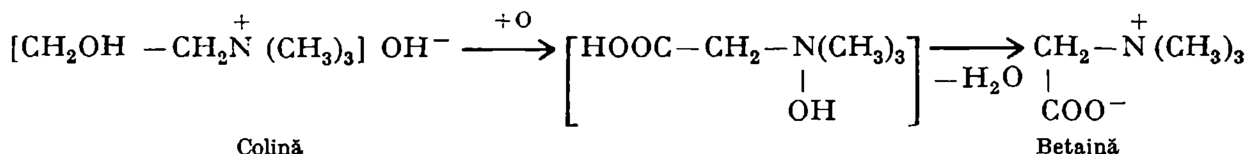
Colină

Colina este o substanță foarte higroscopică; are proprietăți bazice. Prin fierberea colinei cu apă rezultă glicol și trimetilamină.



$$[CH_2OH-CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3]\,OH^- \rightarrow CH_2OH-CH_2OH + N(CH_3)_3$$

Prin oxidarea colinei se obține o *betaină*:



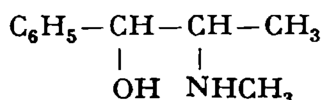
(Betainele sînt derivați cuaternari ai amino-acizilor, complet metilați la azot.)

Colina are rol important în organism; ea face parte din complexul vitaminelor B.

Cel mai important ester al colinei este *acetilcolina*, care se prepară de obicei sub formă de clorhidrat, $[CH_3-CO-O-CH_2-CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3]Cl^-$.

În organism rezultă prin acetilarea enzimatică a colinei cu ajutorul *colinacetilazei*, în prezență de acid acetic „activat" și adenosintrifosfat (ATP). Ea are o acțiune fiziologică deosebită, și anume este neurohormonul sistemului nervos parasimpatic. În cantități minime, produce o scădere a tensiunii arteriale.

Efedrina este o substanță a cărei moleculă conține o grupă de alcool secundar și o grupă de amină secundară (este 1-fenil-2-metil-amino--1-propanol):



Se poate obține și prin diferite sinteze.

Efedrina conţinînd doi atomi asimetrici în moleculă, există sub forma a doua perechi de antipozi optici şi doi racemici. Produsul natural eficace este D(—)-efedrina, un alcaloid ce se găseşte în diferite specii de *Ephedra*. (La noi creşte ***Ephedra vulgaris***). Se foloseşte în medicină ca medicament vasoconstrictor şi ca excitant al sistemului nervos central. Acţiune similară are şi racemicul obţinut prin sinteză.

AMINO-FENOLI

Structură. După poziţia grupei funcţionale amino se deosebesc: amino-fenoli cu grupa amino legată în nucleu şi amino-fenoli cu grupa amino legată de o catenă laterală a nucleului.

a) *Amino-fenolii cu grupa funcţională amino legată în nucleu* se pot obţine prin reducerea nitro-fenolilor sau nitrozo-fenolilor. Sînt substanţe solide, care se oxidează cu uşurinţă. Prezenţa grupei $—NH_2$ slăbeşte caracterul acid al grupei —OH. (Amino-fenolii au proprietăţi slab bazice şi slab acide.)

Dintre amino-fenolii din această categorie, cei mai importanţi sînt amino-fenolii derivaţi de la benzen, $C_6H_4(OH)NH_2$. Sînt substanţe cristalizate, cu puncte de topire: 170°C (*o* - aminofenol), 122°C (*m* - aminofenol) şi 184°C (*p* - aminofenol). Ei prezintă caracter atît de fenol cît şi de amină. Astfel, cu hidroxizii alcalini formează fenoxizi, iar cu acizii tari, săruri cristalizate:

$$\underset{p\text{-Aminofenol}}{NH_2-C_6H_4-OH} + NaOH \longrightarrow \underset{p\text{-Aminofenoxid de sodiu}}{NH_2-C_6H_4-ONa} + H_2O$$

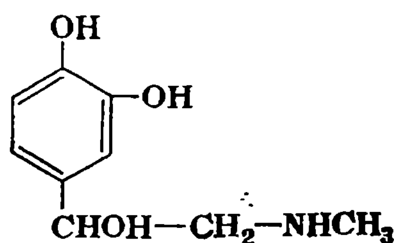
$$\underset{p\text{-Aminofenol}}{HO-C_6H_4-NH_2} + HCl \longrightarrow \underset{\text{Clorhidrat de } p\text{-aminofenol}}{HO-C_6H_4-NH_2\cdot HCl}$$

Fiind uşor oxidabili, amino-fenolii sînt reducători puternici. De aceea, *p* - aminofenolul şi derivaţii lui se folosesc, ca şi pirogalolul sau hidrochinona, ca revelatori fotografici. Un revelator fotografic mult utilizat este si sulfatul de *p* — metilaminofenol $HO-C_6H_4-NH(CH_3)\cdot H_2SO_4$, cunoscut sub numele de *metol*.

Amino-fenolii au multe utilizări industriale. Astfel, compuşii de condensare ai *m*-aminofenolului cu anhidrida ftalică sînt *rodaminele*, importante materii colorante. Eterii etilici ai amino-fenolilor (*fenetidine*) sînt materii prime pentru obţinerea unor medicamente; de exemplu, *fenacetina*, un bun febrifug, este N— acetil-derivatul *p* - fenetidinei, $C_2H_5O-C_6H_4-NHCOCH_3$.

b) *Amino-fenolii cu grupa funcţională amino legată de o catenă laterală a nucleului aromatic* se întîlnesc în organismele animale şi vegetale. Cea mai importantă este adrenalina.

Adrenalina a fost izolată din capsulele suprarenale. Ea este un hormon (adică are acţiune regulatoare asupra unor funcţiuni din organism).



Adrenalină

Este o substanţă cristalină, puţin solubilă în apă şi alcool, insolubilă în eter. Adrenalina naturală este levogiră; produsul sintetic este un racemic ce se poate scinda în antipozi optici.

Adrenalina reacţionează cu acizi formînd săruri. De asemenea reacţionează cu hidroxizii alcalini. Are proprietăţi reducătoare (reduce soluţia Fehling, sărurile de argint etc.).

Adrenalina se utilizează în medicină ca vasoconstrictor (numai antipodul levogir), pentru a mări tensiunea arterială.

AMINO-ACIZI

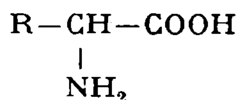
Structură. Amino-acizii sînt combinaţii organice care conţin în moleculă una sau mai multe grupe amino şi una sau mai multe grupe carboxil.

La denumirea amino-acizilor, se consideră ca funcţie principală funcţia acidă. Astfel amino-acidul $CH_3-CH(NH_2)-COOH$ se numeşte *acid aminopropionic.* În afară de denumirile raţionale, sînt foarte utilizate şi denumiri uzuale. De exemplu, acidul amino-propionic se numeşte curent *alanină.* (Denumirile curent folosite ale celor mai importanţi aminoacizi se vor întîlni în cursul descrierii lor.)

După structură, amino-acizii se împart în două mari categorii : *amino-acizii alifatici* şi *amino-acizii aromatici.* La amino-acizii alifatici, grupele funcţionale sînt legate de o catenă alifatică, chiar dacă în moleculă există un nucleu aromatic; la amino-acizii aromatici, grupele funcţionale sînt legate de un ciclu aromatic.

După aşezarea relativă a grupelor funcţionale se deosebesc α - *amino-acizi,* β - *amino-acizi,* γ - *amino-acizi* etc. Dacă cele două grupe se găsesc la extremităţile unui lanţ carbonic lung, amino-acizii respectivi se notează cu ω.

Dintre amino-acizii alifatici, cei mai importanţi sînt α - amino-acizii, adică acei amino-acizi care conţin grupele funcţionale legate de acelaşi atom de carbon :



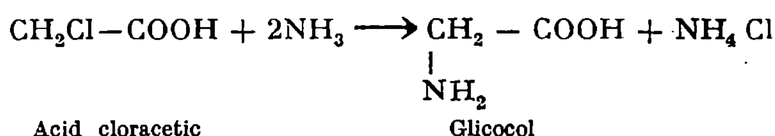
Ei sînt produse de hidroliză a proteinelor şi peptidelor.

Se deosebesc şase categorii mari de α - amino-acizi alifatici : *amino-acizi monocarboxilici*, *amino-acizi dicarboxilici*, *hidroxi-amino-acizi*, *tio-amino-acizi*, *diamino-acizi* şi *amino-acizi heterociclici*.

În tabela 22 sînt indicaţi cei mai importanţi amino-acizi alifatici, cu formulele respective.

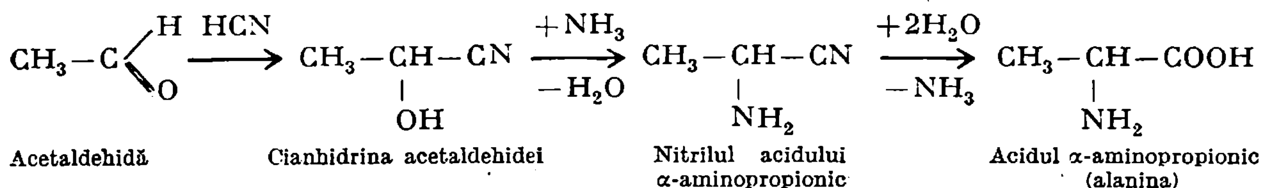
Metode de preparare. Deşi cei mai mulţi amino acizi se obţin prin hidroliza proteinelor (cu acid clorhidric sau acid sulfuric), sinteza lor are un rol însemnat. Dintre metodele de sinteză, mai importante sînt următoarele :

1. Acţiunea amoniacului asupra acizilor alifatici α - halogenaţi este o metodă foarte curent aplicată. De exemplu, prin acţiunea amoniacului în exces asupra acidului cloracetic se obţine glicocolul (*Perkin*) :



Reacţia decurge foarte bine mai ales cu α - brom acizii alifatici cu soluţie apoasă, saturată, de amoniac sau chiar prin tratare cu amoniac lichid.

2. Acţiunea amoniacului asupra cianhidrinelor aldehidelor şi cetonelor este cunoscută ca *metoda cianhidrină* (*Strecker*, 1858). Se porneşte de la combinaţiile carbonilice care, prin tratare cu acid cianhidric sau cu cianură alcalină, sînt trecute în cianhidrine şi apoi, prin tratare cu amoniac, în nitrili ai α - amino-acizilor. Aceştia se hidrolizează, în vederea transformării lor în α - amino-acizi. În modul acesta, acetaldehida poate fi trecută în alanină :



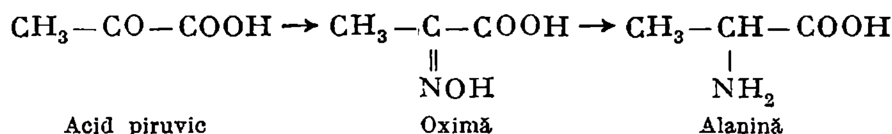
Transformarea aldehidelor şi cetonelor în nitrili ai α - amino-acizilor se poate face şi direct, cu cianură de amoniu, care rezultă chiar în soluţie, din carbonat de amoniu şi cianură de potasiu sau de sodiu.

Tabela 22

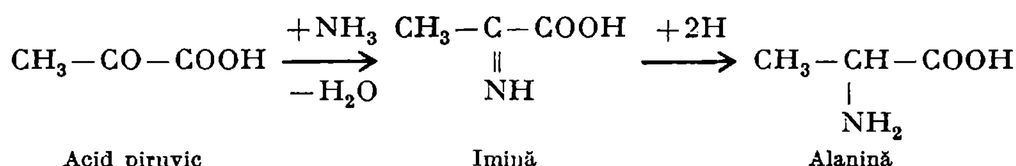
Amino-acizi alifatici mai importanți

Amino-acidul	Formula
Glicocol (glicină) (acid aminoacetic)	CH_2-COOH NH_2
Alanină (acid α-aminopropionic)	$CH_3-CH-COOH$ NH_2
Acid asparagic (acid aminosuccinic)	$HOOC-CH_2-CH-COOH$ NH_2
Acid glutamic (acid α-aminoglutaric)	$HOOC-CH_2-CH_2-CH-COOH$ NH_2
Tirosină (acid β-(*p*-hidroxifenil)-α-aminopropionic)	$CH_2-CH-COOH$ NH_2 OH
Cisteină (acid α-amino-β-tiopropionic)	CH_2-SH $CHNH_2$ $COOH$
Metionină (acid γ-metiltio-α-aminobutiric)	$CH_3-S-CH_2-CH_2-CH-COOH$ NH_2
Arginină (acid δ-guanidino-α-aminovalerianic)	$CH_2-NH-C-NH_2$ CH_2 $\quad$ NH CH_2 $CH-NH_2$ $COOH$
Triptofan (β-indolilalanină)	$CH_2-CH-COOH$ NH_2 N H

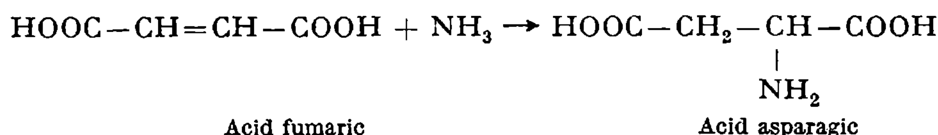
3. *Reducerea derivaţilor funcţionali azotaţi ai acizilor α - cetonici*, cu hidrogen activ, catalitic sau electrolitic, este una din metodele importante de obţinere a α - amino-acizilor. În modul acesta, acidul piruvic poate fi trecut la alanină :



4. *Hidrogenarea catalitică a acizilor α - cetonici în prezenţă de amoniac* este o variantă importantă a metodei precedente :



5. *Adiţia amoniacului la dubla legătură a unor acizi dicarboxilici nesaturaţi* este o metodă de obţinere a amino-acizilor dicarboxilici. Astfel, acidul fumaric este trecut în acid asparagic :

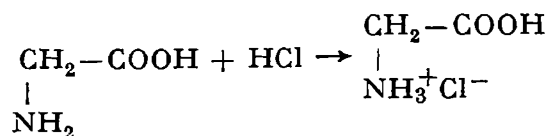


Această reacţie poate fi efectuată şi enzimatic.

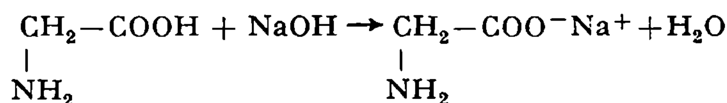
Proprietăţi fizice. Amino-acizii sînt substanţe incolore, cristalizate avînd puncte de topire cu mult mai înalte decît acizii ocorespunzători De exemplu, acidul acetic are p.t. = 16,6°C, pe cînd la glicocol p.t. = = 232°C ; acidul propionic are p.t. = 22,0°C, iar la alanină p.t. = 295°C. Deoarece se descompun la temperatura de topire, nu se pot distila.

Amino-acizii sînt solubili în apă şi greu solubili sau insolubili în alcooli şi eteri.

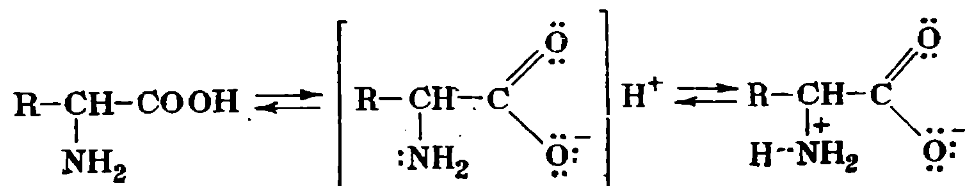
Proprietăţi chimice. Proprietăţile chimice ale amino-acizilor sînt determinate, în primul rînd, de existenţa grupelor funcţionale din moleculă. Avînd concomitent o grupă —COOH şi o grupă —NH_2, molecula de amino-acid are atît caracter acid, cît şi caracter bazic, adică poate forma săruri atît cu acizii, cît şi cu bazele. Amino-acizii sînt deci *amfoteri*. De exemplu, cu acidul clorhidric, glicocolul formează un clorhidrat :



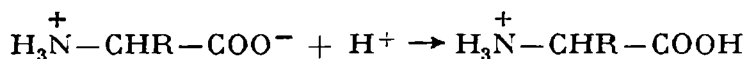
pe cînd cu hidroxidul de sodiu formează o sare de sodiu:



În soluție, amino-acizii sînt disociați cu formare de *ioni bipolari* (*amfioni*), $H_3\overset{+}{N}-CHR-COO^-$:

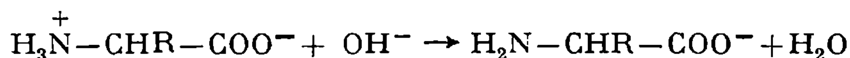


Aceştia se comportă diferit, după *p*H-ul mediului. Dacă **mediul** este acid, amino-acidul se comportă ca un cation:



Sub acțiunea curentului electric el migrează spre catod.

Dacă mediul este bazic, amino-acidul se comportă ca un anion:



Sub acțiunea curentului electric, el migrează spre anod.

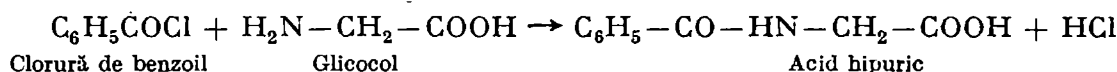
La un anumit *p*H, disociația acidă a amino-acidului este egală cu disociația lui bazică; sub acțiunea curentului electric nu se produce migrare nici la anod, nici la catod. (De exemplu, pentru glicocol acest pH = 6,1.) Se numeşte *punct izoelectric*, *p*H-ul la care disociația acidă a unui amino-acid este egală cu disociația lui bazică.

Diferențele individuale la valorile punctului izoelectric al amino-acizilor sînt condiționate de constituția catenei laterale R; ele determină şi clasificarea amino-acizilor în aminoacizi *neutri* (cu catenă laterală neutră), *acizi* (cu catena laterală avînd grupe carboxil) şi *bazici* (cu catena laterală cu grupe bazice).

Dintre reacțiile caracteristice amino-acizilor, mai importante sînt următoarele:

Cu *acizii minerali*, amino-acizii se comportă asemănător aminelor formînd săruri.

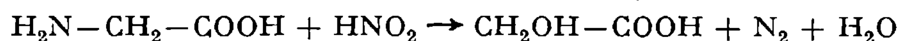
Cu *cloruri* și *anhidride acide*, amino-acizii formează derivați acilați la atomul de azot. De exemplu, prin benzoilarea glicocolului (tratare cu clorură de benzoil, în prezența unui hidroxid alcalin) se obține N—benzoilglicocolul, cunoscut sub numele de *acid hipuric*:



Grupa $-NH_2$ fiind blocată, derivații N-acilați ai amino-acizilor au caracter puternic acid.

Cu *halogenuri* sau *sulfați de alchili*, amino-acizii se pot alchila la atomul de azot, formînd derivați N-alchilați.

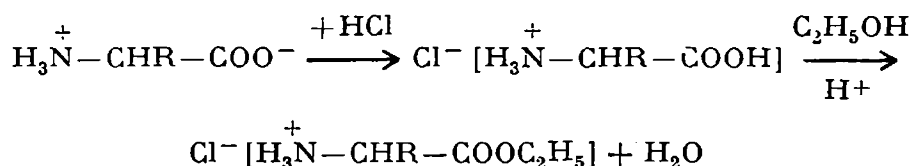
Cu *acid azotos*, amino-acizii reacționează cu formare de hidroxi-acizi, azot și apă:



$$H_2N-CH_2-COOH + HNO_2 \rightarrow CH_2OH-COOH + N_2 + H_2O$$

Reacția este identică cu acțiunea acidului azotos asupra aminelor primare, cînd rezultă alcooli.

Cu *alcooli* în mediul acid, amino-acizii sau esteri:

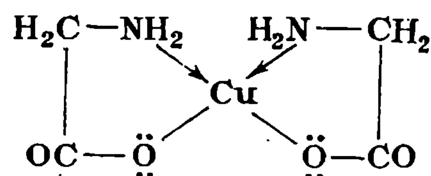


$$H_3\overset{+}{N}-CHR-COO^- \xrightarrow{+HCl} Cl^-[H_3\overset{+}{N}-CHR-COOH] \xrightarrow[H^+]{C_2H_5OH} Cl^-[H_3\overset{+}{N}-CHR-COOC_2H_5] + H_2O$$

Grupa carboxil fiind blocată, esterii amino-acizilor sînt baze puternice.

Cu *bazele*, amino-acizii formează săruri.

Cu *unele metale grele*, α- și β-amino-acizii dau săruri complexe interne sau chelatice, în care metalul intră ca un cation central. Astfel, se cunosc săruri de cupru cu compoziția:

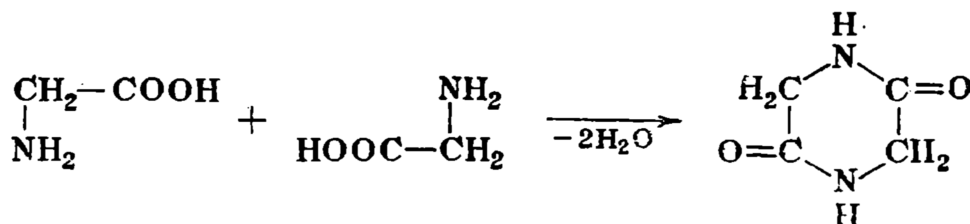


în care atomul de cupru este legat atît de atomul de oxigen din grupele carboxil, cît și de atomul de azot din grupele amino.

γ-, δ- Amino-acizii nu dau asemenea săruri complexe.

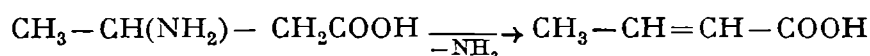
La încălzire, amino-acizii se comportă diferit, după poziția relativă a grupelor funcționale.

α - Amino-acizii formează, prin eliminare de apă între două molecule, derivați ai *2,5- dicetopiperazinei*:

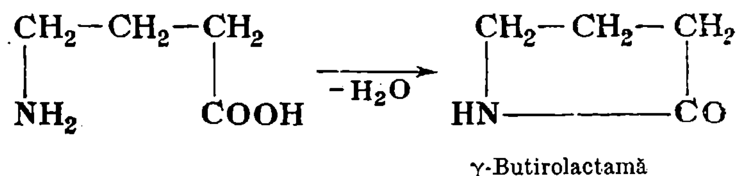


2,5-Dicetopiperazină

β-Amino-acizii trec, prin eliminarea unei molecule de amoniac din molecula amino-acidului, în *acizi α,β-nesaturaţi* :

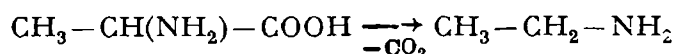


γ- şi δ-Amino-acizii pierd o moleculă de apă între grupele funcţionale ale aceleiaşi molecule, trecînd în amide interne, numite *lactame*:

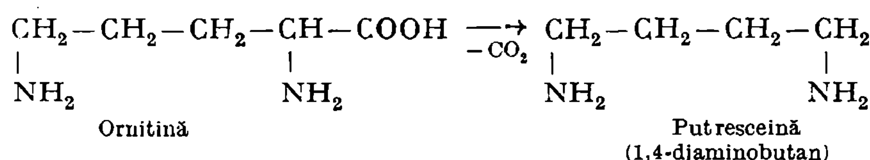


Comportarea amino-acizilor la încălzire se aseamănă cu aceea a hidroxi-acizilor.

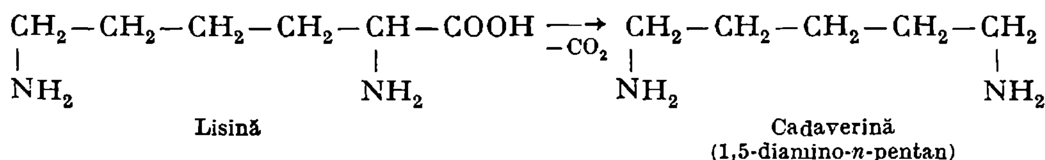
Prin *încălzire într-un dizolvant inert*, cu punct de fierbere ridicat, amino-acizii se decarboxilează şi rezultă aminele corespunzătoare :



Această decarboxilare este provocată şi de bacterii. Aşa se explică formarea *putresceinei* din *ornitină* :



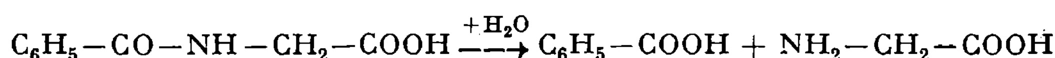
sau formarea *cadaverinei* din *lisină* :



Configuraţia amino-acizilor care conţin în moleculă un atom de carbon asimetric şi care apar deci în forme optic active, se stabileşte în concordanţă cu configuraţia glicerin-aldehidei respective.

AMINO-ACIZI MAI IMPORTANŢI

Glicocolul sau *glicina*, adică *acidul aminoacetic*, NH_2-CH_2-COOH, se poate obţine prin hidroliza (acidă sau alcalină) a gelatinei (*Braconnot*, 1820), sau prin hidroliza acidului hipuric :



Pentru sinteza glicocolului se trece amoniac asupra acidului monocloracetic. Este singurul amino-acid alifatic natural — în afară de alanină — care nu are carbon asimetric; este deci lipsit de activitate optică.

Glicocolul este o substanță care se topește la 232—236°C; are gust dulceag și este foarte solubil în apă. Acidul azotos îl transformă în acid glicolic, $CH_2OH-COOH$.

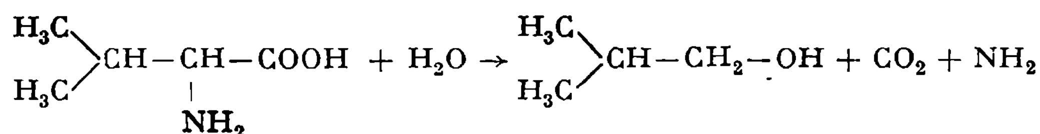
Dintre derivații glicocolului, se menționează *N-metilglicocolul* sau *sarcosina*, care se formează în mușchi, și *N-benzoilglicocolul* sau *acidul hipuric*, care se poate obține prin benzoilarea glicinei.

α-**Alanina** sau *acidul α-aminopropionic*, $CH_3-CH(NH_2)-COOH$, poate exista sub trei forme: doi antipozi optici și un racemic (din cauza existenței în moleculă a unui atom de carbon asimetric).

L(+)-Alanina se găsește în stare combinată în diferite proteine, cum sînt cazeina, gelatina, dar mai ales fibroina (din mătase).

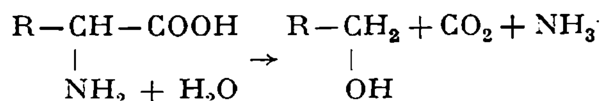
β-**Alanina** sau *acidul β-aminopropionic*, $CH_2(NH_2)-CH_2-COOH$, se găsește în natură drept component al acidului pantotenic, care este o vitamină din complexul B, reprezentînd unul din factorii de creștere (are rol de biocatalizator).

L(+)-**Valina**, adică *acidul α-aminoizovalerianic*, apare în cantități mici în albușul de ou. În timpul fermentației alcoolice trece în izobutanol:



L(—)-**Leucina** sau *acidul α-aminoizocapronic*, $(CH_3)_2CH-CH_2-$ $-CH(CH_2)-$ $-COOH$, se găsește, împreună cu glicocolul, în produsele de descompunere a proteinelor: albumine, cazeine etc. La descompunerea albuminelor, pe lîngă leucină rezultă și L(+)-izoleucină, care este *acidul α-amino-β-metil-n-valerianic*, $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$.

Fermentația acestor doi amino-acizi, sub influența drojdiei de bere, duce la formarea alcoolilor amilici, aceștia avînd un atom de carbon mai puțin decît amino-acizii inițiali:



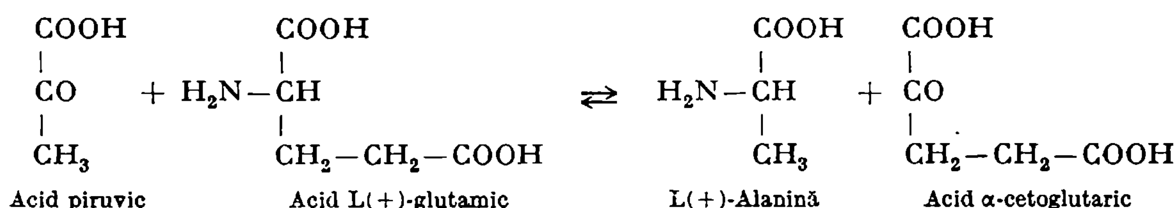
Formarea alcoolilor amilici în ulei de fuzel se datorește tocmai fermentației albuminelor din grîu, cartofi etc., folosiți ca materii prime pentru obținerea etanolului.

Acidul L(+)-**asparagic** sau *acidul aminosuccinic*, un *α-amino-acid*, $COOH-CH(NH_2)-CH_2-COOH$, **și acidul** L(+)-**glutamic** sau *acidul α-aminoglutaric*, $COOH-CH(NH_2)-CH_2-CH_2-COOH$, au fost obți-

nute pentru prima dată prin hidroliza monoamidelor respective : L-*asparagina*, $COOH-CH(NH_2)-CH_2-CONH_2$, şi L-*glutamina*, $COOH-CH(NH_2)-CH_2-CH_2-CONH_2$. Acidul glutamic poate fi obținut şi pe cale de sinteză.

Ambii acizi au rol important în metabolismul proteinelor.

Acidul L(+)-glutamic este transmițător de azot la sinteza unor α-amino-acizi din ceto-acizi în organismul animal. Astfel, poate transforma acidul piruvic în L-alanină, prin reacția reversibilă :



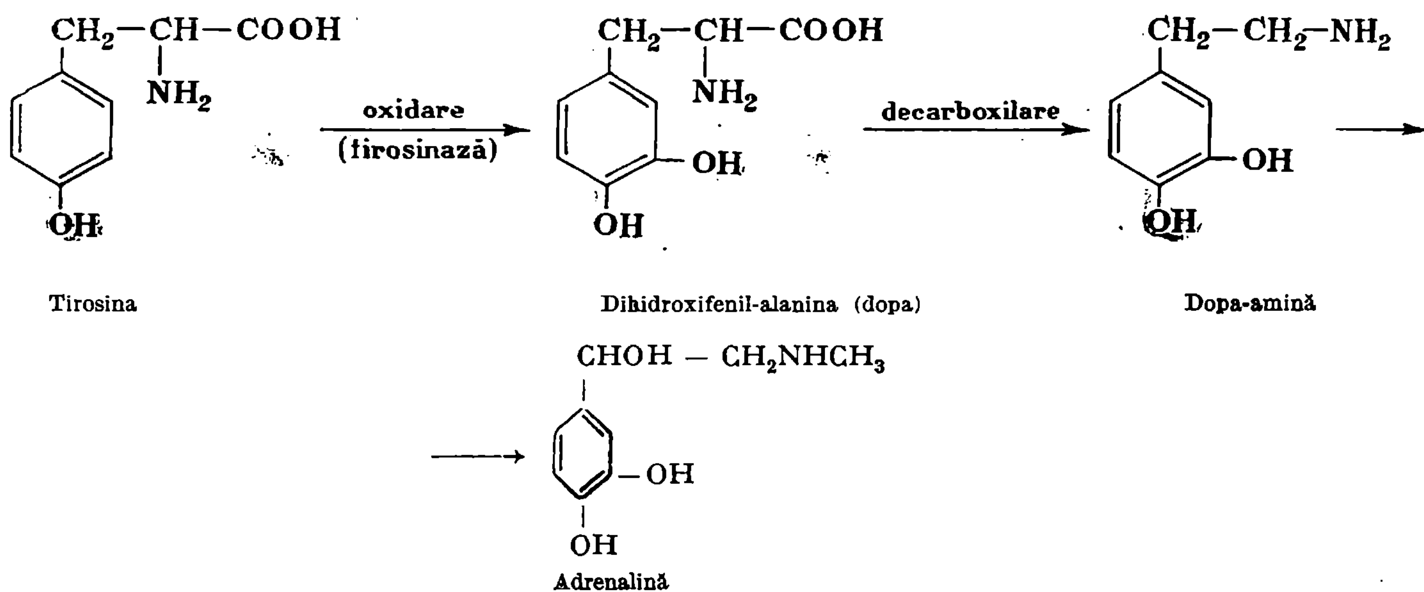
Acid piruvic Acid L(+)-glutamic L(+)-Alanină Acid α-cetoglutaric

O asemenea reacție reversibilă, numită *transaminare* (*Braunstein*, 1937), este catalizată de *transaminaze*. Transaminarea are rol însemnat la legarea metabolismului hidraților de carbon şi cel al grăsimilor de metabolismul proteinelor.

Acidul L (+)-asparagic are o funcție similară la formarea amino-acizilor în plante.

L(—)-**Serina** sau *acidul α-amino-β-hidroxipropionic* (*β-hidroxialanină*), $COOH-CH(NH_2)-CH_2OH$, este un component al mătăsii. *dl-Serina* a fost sintetizată din glicolaldehidă şi acid cianhidric în prezență de amoniac.

L(—)-**Tirosina** sau *acidul β-(p-hidroxifenil)-α-aminopropionic* este un component aproape al tuturor proteinelor. În organism poate fi transformată enzimatic pînă la adrenalină :

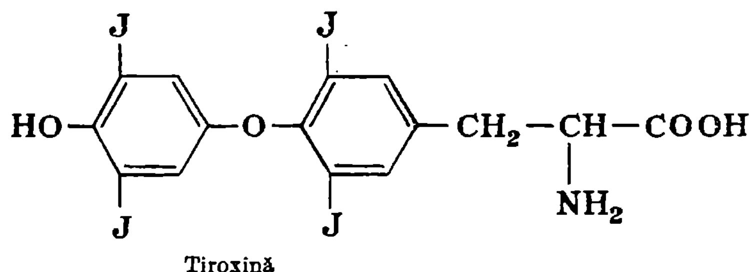


Tirosina Dihidroxifenil-alanina (dopa) Dopa-amină

Adrenalină

Sînt şi alte căi de transformare a tirosinei în organism.

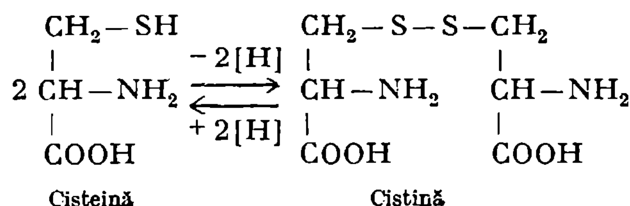
Eterul *p*-hidroxidiiodfenilic al 3,5-diiodtirosinei este L-*tiroxina*, un hormon regulator al asimilaţiei şi dezasimilaţiei, care se găseşte în glanda tiroidă a vertebratelor, sub formă de proteine :



Tiroxină

O producţie slăbită sau crescută de tiroxină de către glanda tiroidă duce la diferite îmbolnăviri ale organismului.

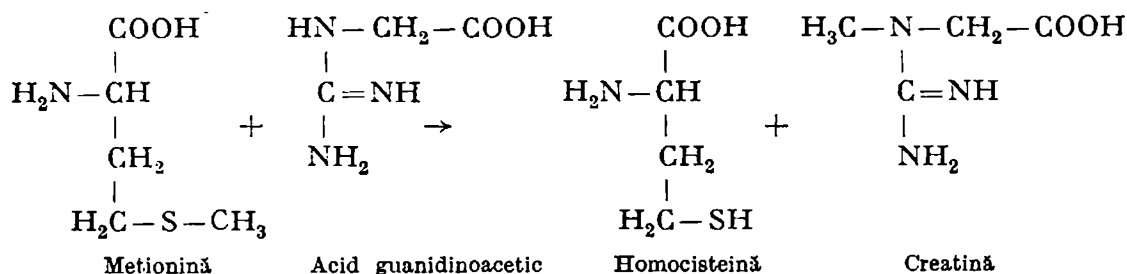
L(—)-**Cisteina** sau *acidul α-amino-β-tiopropionic*, $COOH-CH(NH_2)-CH_2SH$, este un produs de hidroliză a unor proteine. Ea se poate transforma într-o disulfură, L(—)-**cistina.** Ambele formează un sistem redox :



Cisteină Cistină

Cistina este, pe lîngă meteonină, principala sursă de sulf din proteine.

L(—)-**Metionina** sau *acidul γ-metiltio-α-aminobutiric*, $CH_3S-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$, apare în multe proteine, mai ales în cazeină. El are o funcţie biochimică importantă, ca agent de transmitere a grupei metil (*transmetilare*). Astfel, poate ceda grupa metil acidului guanidinoacetic şi rezultă *homocisteină* şi *creatină* :

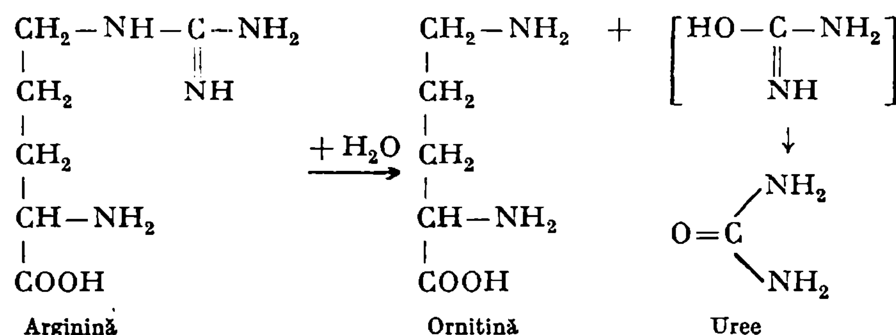


Metionină Acid guanidinoacetic Homocisteină Creatină

Tot așa, metionina, prin transmetilare poate transforma etanolamina în colină.

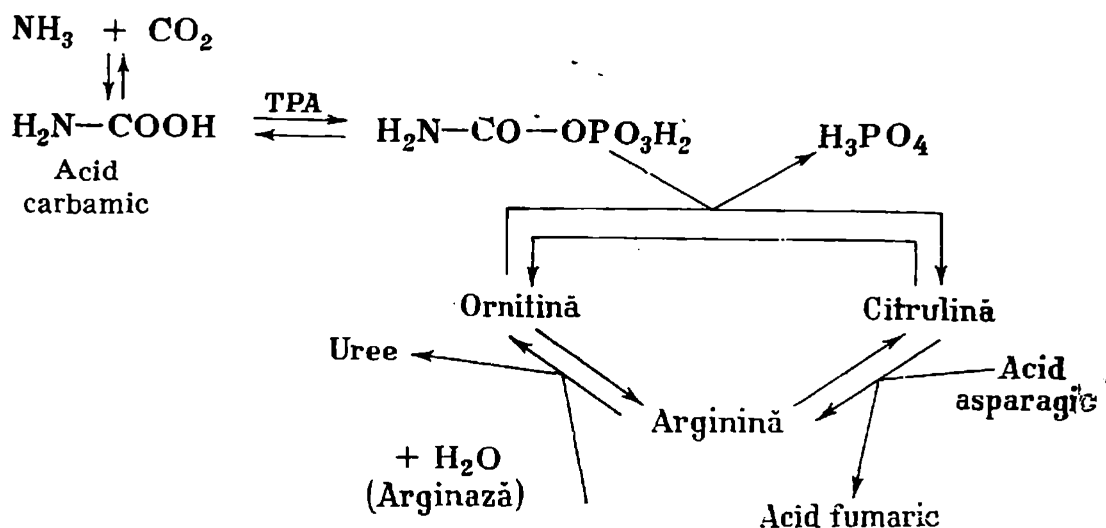
Enzimele care transmit grupa metil se numesc *transmetilaze.*

L(+)-**Ornitina** sau *acidul* α,δ-*diaminovalerianic* este, împreună cu ureea, un produs de hidroliză a **argininei** (*acidul* δ-*guanidino*-α-*amino-valerianic*) :



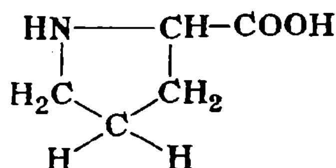
În organism, această hidroliză a argininei la ornitină și uree este catalizată de *arginază*, o enzimă care se găsește în ficat.

Conform cercetărilor lui *Krebs*, în ficat are loc formarea ornitinei din arginină în următorul ciclu (*ciclul ornitinei*):

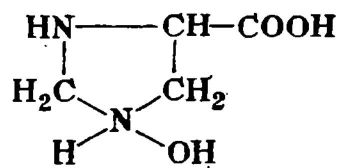


Amoniacul și bioxidul de carbon sînt în echilibru cu acidul carbamic, care formează cu acidul fosforic, sub influența adenozintrifosfatului (ATP), o anhidridă mixtă. Aceasta reacționează cu ornitina formînd **citrulina** (un amino-acid de compoziție similară argininei, și anume este *acidul* δ-*ureido*-α-*aminovalerianic*). Citrulina împreună cu acidul asparagic, se transformă în arginină (cu formarea concomitentă de acid fumaric). Arginina, la rîndul ei, sub influența *arginazei* este hidrolizată la ornitină și uree. Prin urmare, prin intermediul ciclului ornitinic are loc transformarea, în organism, a amoniacului în uree.

L(—)-**Prolina,** adică *acidul pirolidin-2-carboxilic* şi L(—)-**hidroxiprolină,** adică *acidul 4-hidroxipirolidin-2-carboxilic,* care conţin grupa amino sub formă de grupă imino în heterociclu :



L(—)-Prolină

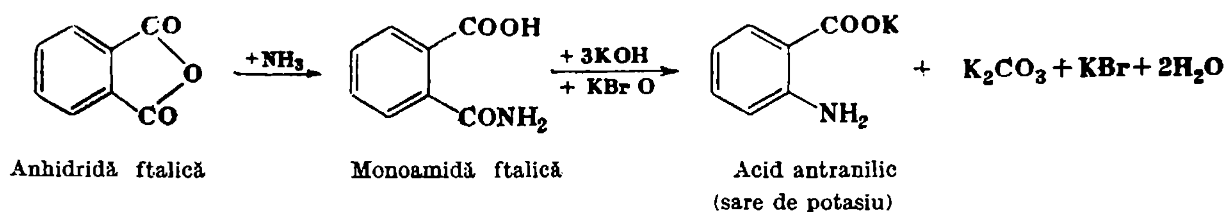


L(—)-Hidroxiprolină

se obţine de obicei prin hidroliza gelatinei (cu acid clorhidric).

L(—)-**Triptofanul,** adică *acidul α-amino-β-indolil-(3)-propionic* sau *indolil-(3)-alanina,* apare în cantităţi mici în aproape toate albuminele, prin a căror hidroliză enzimatică (cu *tripsină*) a fost obţinut pentru prima dată. Structura lui a fost dovedită prin sinteze. În organism, triptofanul suferă diferite reacţii de degradare (dezaminare, oxidare şi decarboxilare) transformîndu-se în final în 3-metilindol (scatol) sau în indol.

Acidul o-aminobenzoic, cunoscut sub numele de *acid antranilic,* a fost obţinut pentru prima dată prin oxidarea indigoului. Industrial el se poate obţine (sub forma unei săruri alcaline) prin tratarea monoamidei ftalice cu brom sau clor, în mediu alcalin (degradarea Hofmann) :



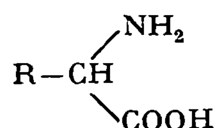
Anhidridă ftalică — Monoamidă ftalică — Acid antranilic (sare de potasiu)

Acidul antranilic este un produs important pentru industria de coloranţi şi medicamente; el constituie materia primă pentru una din sintezele indigoului. Esterul său metilic este folosit în parfumerie.

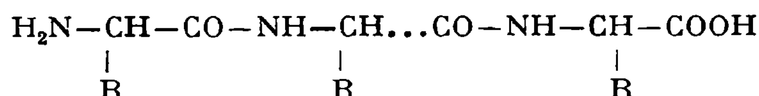
Acidul *p*-aminobenzoic se prepară mult în industrie, mai ales prin reducerea acidului *p*-nitrobenzoic. Atît el, cît şi derivaţii lui, sînt medicamente valoroase. Acidul *p*-aminobenzoic este *vitamina H',* necesară creşterii bacteriilor. Esterul etilic al acidului *p*-aminobenzoic are slabe însuşiri anestezice, de unde şi numele de *anestezină.* Esterul format cu alcoolul dietilaminoetilic este, după cum s-a arătat, anestezicul *novocaină.*

PEPTIDE

Structură. Peptidele rezultă prin reacția dintre două sau mai multe molecule de amino-acizi, cu eliminare de apă. Dacă se consideră amino-acidul în forma generală :



prin acțiunea dintre grupele $-NH_2$ și $-COOH$ ale unor molecule diferite rezultă un compus de forma :



Numărul de amino-acizi din peptide este extrem de variat, din care cauză se obișnuiește să se clasifice peptidele (*Th. Wieland*) în : *oligopeptide* (cu 2—9 amino-acizi,) *polipeptide* (cu 10—100 amino-acizi) și *macropeptide* (cu peste 100 amino-acizi).

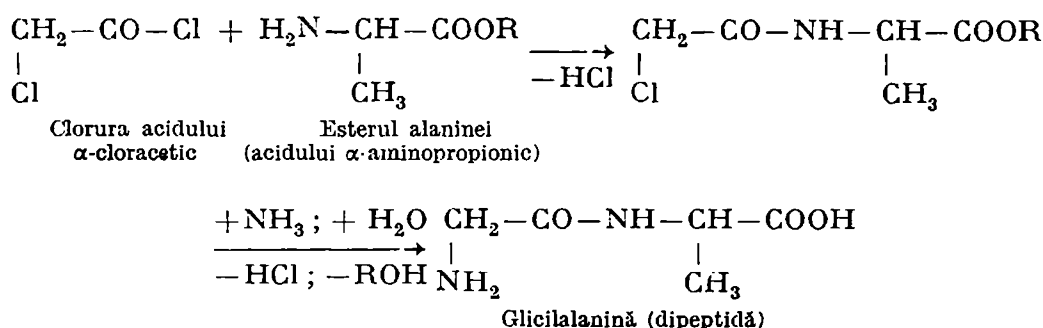
Sinteze de polipeptide. Legarea a doi amino-acizi printr-o *legătură peptidică*, —CO—NH—, este o reacție endotermă, adică necesită energie. De aceea, la sinteza peptidelor se pornește de la cel puțin un derivat de amino-acid mai bogat în energie, ca de exemplu o clorură acidă, care se combină cu un alt amino-acid într-o reacție exotermă formînd o peptidă.

Sintezele peptidelor au încununat șirul unor lungi cercetări întreprinse de *E. Fischer*, la începutul secolului nostru. Ele au fost efectuate însă cu amino-acizi cu grupe amino neprotejate prin substituție, întrucît nu se cunoștea pe atunci metodica scindării ulterioare a grupelor protectoare fără afectarea concomitentă a legăturii peptidice. Numai după ce o asemenea metodică a fost pusă la punct (*M. Bergmann*, 1932) și, în special, după ce au fost descoperite metodele moderne de separare a amino-acizilor (cromatografia, electroforeza, metode cu ajutorul schimbătorilor de ioni etc.), chimia proteinelor a luat dezvoltare vertiginoasă. Contribuție importantă la lămurirea structurii proteinelor a avut și obținerea unor oligopeptide și polipeptide prin hidroliza parțială a proteinelor.

Dintre sintezele peptidelor mai importante sînt următoarele :

1. *Metoda cu clorura unui acid α-halogenat* (*E. Fischer*, 1903) constă în reacția dintre o halogenură de acid α-halogenat cu esteri ai amino-acizilor, în dizolvanți, organici (cloroform, eter etc.) ; esterul acidului halogenacil-aminocarboxilic rezultat este supus apoi unei hidrolize blînde,

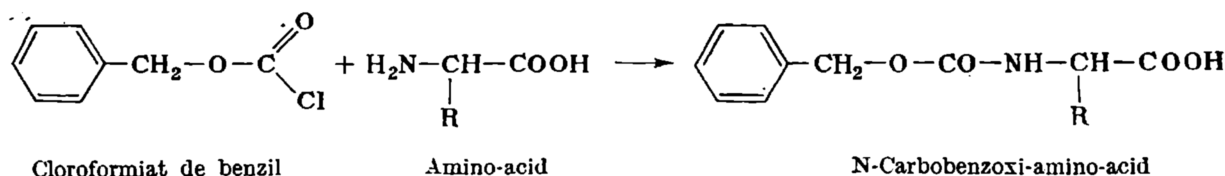
după care se efectuează înlocuirea atomului de halogen, cu o grupă amino, prin tratare cu amoniac :



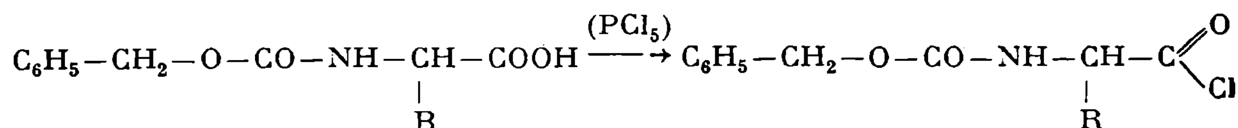
Dipeptida sintetizată poate fi transformată la rîndul ei (prin tratare cu PCl_5) în clorura acidă respectivă şi apoi condensată cu esteri de amino-acizi (sau chiar amino-acizi sau peptide). În modul acesta rezultă polipeptide cu molecule din ce în ce mai mari.

Se cunosc şi alte metode similare, clasice, de sinteză a polipeptidelor. Cu ajutorul lor, E. Fischer (1907) a reuşit să construiască o octadecapeptidă din 18 amino-acizi simpli. Asemenea sinteze au însă aplicabilitate restrînsă.

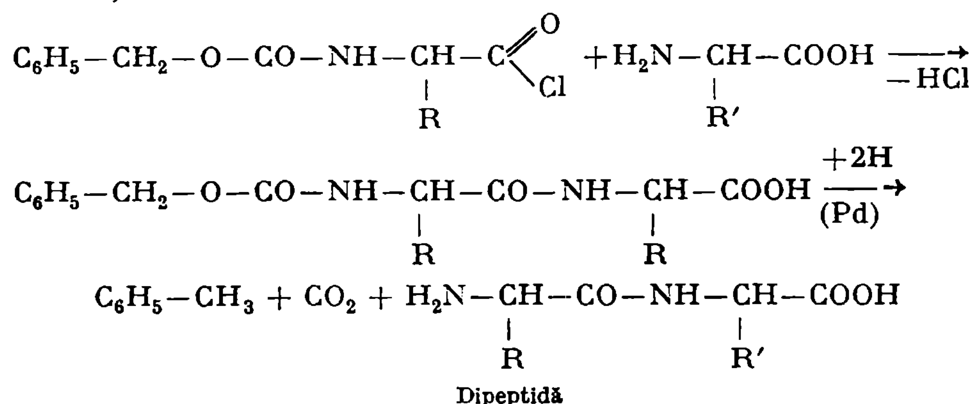
2. *Metoda carbobenzoxilării* (*M. Bergmann*, 1932) constă în protejarea prealabilă a grupei amino dintr-un amino-acid cu cloroformiat de benzil :



Restul carbobenzoxi poate fi scindat prin hidrogenare catalitică formînd bioxid de carbon şi amino-acidul respectiv. De aceea, după ce carbobenzoxi-amino-acizii sînt trecuţi sub formă de cloruri sau azide, mai reactive :



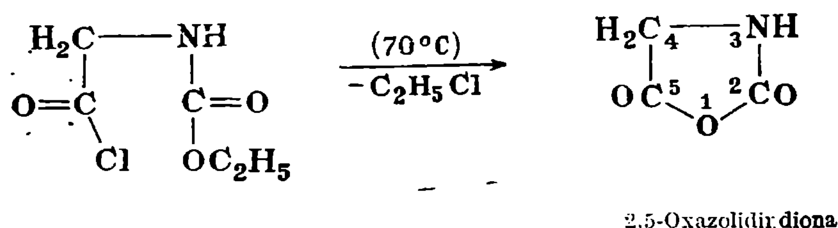
reacţia se desfăşoară astfel:



Scindarea restului carbobenzoxi poate fi realizată şi prin tratare cu sodiu, în amoniac lichid, sau cu acid bromacetic.

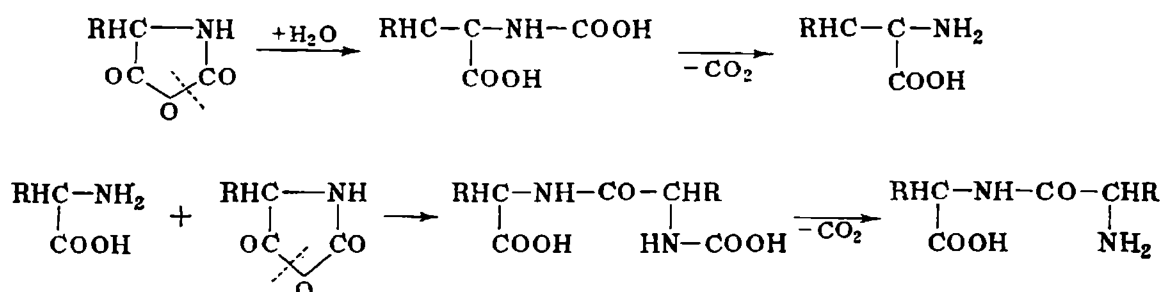
În locul restului carbobenzoxi, protejarea grupei amino poate fi efectuată şi cu un rest de *p*-toluensulfonil, $CH_3-C_6H_4-SO_2-$, (*Du Vignaud*), sau de ftalil, $C_6H_4(CO-)_2$, (*Sheehan*), sau de trifluoracetil, F_3C-CO-, (*Weygand*), sau de tritil, $(C_6H_5)_3C-$, (*Velluz, Zervas*).

3. *Metoda anhidro-N-carboxilării* (*H. Leuchs*, 1906) foloseşte ca punct de plecare anhidrida acidului glicin-N-carboxilic (2,5-oxazolidindiona), care rezultă prin descompunerea termică a clorurii acide a carboalcoxi-amino-acidului respectiv :



2,5-Oxazolidindiona

Prin tratarea 2,5-oxazolidindionei (sau a unui derivat al ei) cu cantităţi mici de apă rezultă o polipeptidă macromoleculară, insolubilă (cu concomitentă degajare de CO_2) :



Dipeptida rezultată poate reacţiona din nou cu 2,5-oxazolidindiona, respectiv cu un derivat al ei, trecînd în tripeptidă şi aşa mai departe, în final rezultînd un compus de structură polipeptidică :



Polimerizarea este favorizată de prezenţa unor baze terţiare, ca de exemplu, trietilamina (*Bayley*) sau piridina (*Wesely*).

Proprietăţi. Peptidele sînt de obicei solubile în apă ; ele sînt insolubile în alcool. Ca şi amino-acizii, sînt electroliţi amfoteri ; totuşi au caracter acid mai accentuat decît amino-acizii. Comportarea lor electrochimică este determinată de numărul grupelor acide şi bazice libere din molecule.

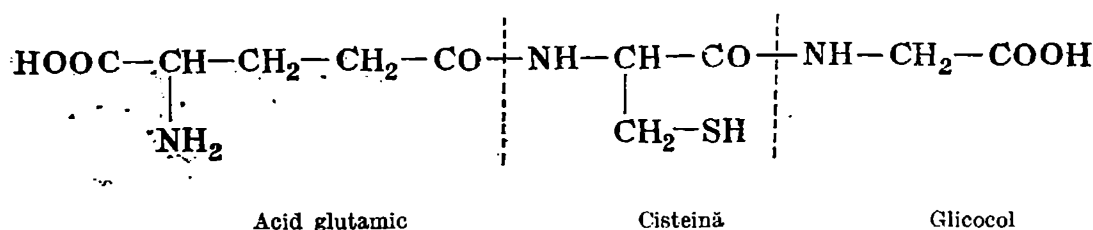
Fiind etape intermediare între amino-acizi şi proteine, peptidele manifestă reacţiile comune acestor clase de substanţe ; astfel, unele tri- şi tetrapeptide dau reacţia biuretică.

Prin tratare cu acizi, dar mai ales cu hidroxizi alcalini, peptidele sînt scindate hidrolitic la amino-acizii respectivi.

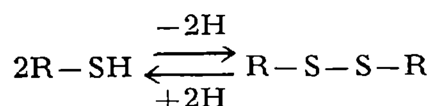
Există şi enzime (*peptidaze*) care scindează hidrolitic peptide compuse din amino-acizi optic activi naturali.

Polipeptide naturale. Deşi polipeptidele apar, în general, în concentraţie redusă în organism, ca produse intermediare de formare şi degradare a proteinelor, există şi polipeptide cu puternică acţiune biologică, care apar în concentraţie mare. Ele manifestă de obicei o constituţie mai deosebită, din care cauză nu sînt supuse acţiunii enzimelor specifice din organism.

Glutationul (*γ-glutamil-cisteinil-glicina*), o tripeptidă cu legătura γ-carboxil, puţin uzuală :



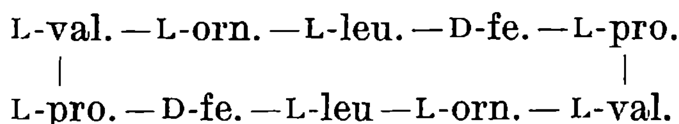
a fost descoperită în drojdie şi muşchi (*Hopkins*, 1921) ; de asemenea se găseşte în sînge şi în majoritatea celulelor. Datorită faptului că trece reversibil în disulfura corespunzătoare :



glutationul are rol de transmiţător în unele procese de oxido-reducere din organism.

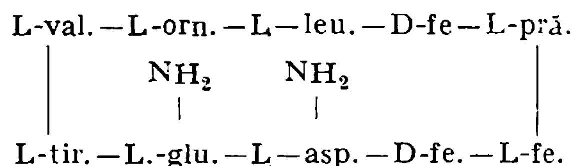
Sinteza glutationului a fost efectuată pornind de la N-carbobenzoxicistină (*Harrington* ; 1935).

Gramicidina S, izolată din culturi de bacterii ale solului, *Bacillus brevis* (1942), este o decapeptidă ciclică, alcătuită din cinci amino-acizi : L-valină, L-ornitină, L-leucină, D-fenilalanină şi L-prolină (*Synge*, *Sanger*, 1947) :



Sinteza gramicidinei S (ca diclorhidrat) reprezintă prima sinteză a unui antibiotic peptidic (*R. Schwyzer*, 1957).

Tirocidina A conţine o secvenţă pentapeptidică similară gramicidinei S, a doua secvenţă fiind formată din L-tirosină, L-glutamină, L-asparagină, D-fenilalanină, L-fenilalanină (*Craig*, 1954) :

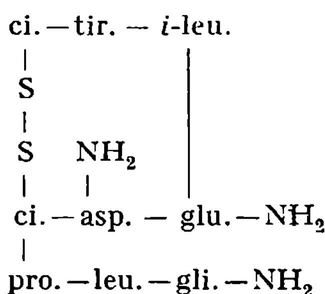


Tirocidina B conţine L-triptofan în loc de L-fenilalanină (*Craig*). Ambele aceste substanţe au acţiune antibiotică.

Insulina, hormonul antidiabetic al pancreasului (el reglează metabolismul zaharurilor), este o proteină cu masă moleculară 5 733, alcătuită din 51 amino-acizi repartizaţi pe două catene polipeptidice, legate prin punţi de disulfură de la resturi de cistină ; o catenă este formată din 20 de amino-acizi, iar cealaltă din 31 amino-acizi. Secvenţa lor a fost lămurită de *Sanger* (1949—1954).

La noi în ţara, insulina se obţine la fabrica de medicamente „Biofarm" din Bucureşti.

Oxitocina, un hormon produs de lobul posterior al glandei hipofize, care cauzează contracţia uterină şi secreţia laptelui, este o nonapeptidă cu masa moleculară circa 1 000, alcătuită din următorii aminoacizi :



Structura oxitocinei a fost verificată prin sinteza produsului (*Du Vignaud*, 1954).

Vasopresina, un alt hormon al hipofizei , care măreşte tensiunea arterială, are structura asemănătoare oxitocinei, deosebindu-se numai prin existenţa fenilalaninei în locul izoleucinei şi a argininei, respectiv lisinei, în locul leucinei (*arginilvasopresină*, respectiv *lisilvasopresină*). Şi acest hormon a fost sintetizat (*Du Vignaud*, 1954).

PROTEINE

Proteinele sînt o clasă de compuşi organici, cu structură complexă şi masă moleculară mare, care prin hidroliză se transformă în α-amino-acizi.

Proteinele sînt cei mai importanţi compuşi din regnul animal şi vegetal. Astfel, împreună cu apa, cu unele săruri anorganice, hidraţi de carbon etc. sînt componenţi ai protoplasmei. Multe funcţiuni ale organismelor vii depind de proteine : *enzimele* — catalizatorii din organismele vii —, *hormonii* — tot biocatalizatori —, *anticorpii*, *pigmenţii respiratori* s-au dovedit a fi proteine. Unele proteine formează parte componentă a corpului animal : tendoane, cartilaje etc. ; altele au rol de protecţie : păr, lînă, copite, coarne ; multe constituie substanţe nutritive de rezervă.

Plantele îşi sintetizează proteinele din compuşi anorganici ai azotului (amoniac şi azotaţi) pe care îi extrag din sol ; ele nu elimină azotul sub nici o formă. Spre deosebire de plante, organismnl animal nu îşi poate sintetiza toate proteinele de care are nevoie ; ba mai mult, el elimină azotul sub diferite forme. De aceea, pentru menţinerea vieţii, organismul animal necesită mereu noi cantităţi de proteine, care sînt introduse în organism o dată cu alimentaţia (de origine vegetală sau animală).

În organism, în timpul digestiei, proteinele sînt hidrolizate enzimatic pînă la α-amino-acizi. Această hidroliză se desfăşoară în două etape : în prima etapă *proteinazele* hidrolizează proteinele din alimente pînă la peptide mari, care apoi, în a doua etapă, sînt hidrolizate în continuare de *peptidaze* pînă la amino-acizi. Proteinazele şi peptidazele reprezintă grupuri de mai multe enzime, fiecare din aceste enzime fiind specifică pentru hidroliza legăturii peptidice a unui anumit amino-acid.

Amino-acizii rezultaţi prin hidroliza proteinelor trec prin peretele intestinului în sînge ; în celule, o parte din amino-acizi sînt transformaţi apoi în proteine specifice organismului.

Unii amino-acizi sînt *indispensabili* funcţionării organismului adult. Hrana animalelor trebuie să conţină deci o cantitate suficientă din fiecare amino-acid indispensabil pentru sinteza proteinelor specifice. Asemenea amino-acizi se găsesc, de exemplu, în proteine din lapte, carne, ouă, creier, peşte etc., astfel încît proteinele respective pot fi înlocuite unele prin altele fără ca organismul să sufere. Există însă proteine în care lipsesc unii din amino-acizii indispensabili, ca de exemplu valina sau tirosina ; de aceea, folosirea în alimentaţie numai a unora din aceste proteine poate duce la tulburări ale organismului. Sînt însă amino-acizi de care organismul se poate lipsi. Exemple de amino-acizi neesenţiali sînt glicocolul, alanina.

Organismul nu poate să-şi formeze rezerve de proteine. Prin aceasta rolul proteinelor se deosebeşte de cel al hidraţilor de carbon şi grăsimilor de care organismul se poate lipsi temporar.

Deficitul mondial de proteine animale în raport cu o alimentaţie raţională pentru populaţia globului în continuă creştere a determinat pe oamenii de ştiinţă să studieze posibilitatea obţinerii unei cantităţi mai mari de proteine prin metode mai rapide.

Lucrări fundamentale efectuate în ultimii ani (*Champagnat*) au arătat că unele microorganisme pot transforma rapid hidrocarburi parafinice în concentrate proteino-vitaminice. Astfel, tratind un petrol parafinos (sau o motorină) cu culturi de anumite ciuperci (pe lîngă fosfat de amoniu şi alte adaosuri ieftine) rezultă, ca produs al metabolismului ciupercilor, un

concentrat proteino-vitaminic şi, ca reziduu, un ulei alcătuit din izoparafine, naftene şi aromate (care poate fi prelucrat mai departe, fără să mai trebuie a fi supus unei deparafinări). Produsul proteinic este fără miros şi gust, astfel încît se preconizează folosirea lui ca adaos la alte alimente.

Compoziţia şi structura proteinelor. Numărul proteinelor existente în natură este foarte mare; fiecare specie animală sau vegetală are proteinele ei *specifice*. De aceea este destul de greu să se stabilească structura proteinelor, cu atît mai mult cu cît ele se transformă cu uşurinţă sub acţiunea diferiţilor agenţi fizici şi chimici.

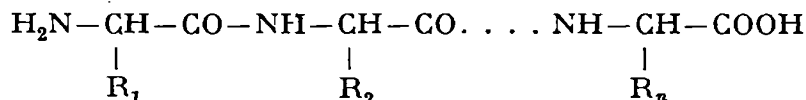
Compoziţia diferitelor proteine este relativ asemănătoare. Toate proteinele sînt formate din cinci elemente principale: carbon (50—52%), hidrogen (6,5—7,5%), oxigen (21—24%), azot (15—18%), sulf (0,5——2,5%); unele proteine cum este hemoglobina din sînge, mai conţin fier (0,3—0,5%), altele ca, de exemplu, cazeina, conţin fosfor. Se cunosc şi proteine care conţin cupru, iod, etc.

Pentru stabilirea structurii proteinelor s-a recurs la *metode de hidroliză*. Hidroliza se poate efectua cu acizi, cu baze sau cu enzime. Ca produs de hidroliză se obţine un amestec de diferiţi α-amino-acizi (pînă la 20), cum şi amoniac, rezultat prin hidroliza grupelor $-CONH_2$ prezente în unii amino-acizi.

Separarea amino-acizilor rezultaţi prin hidroliză este o problemă dificilă; rezultate satisfăcătoare au dat metoda cromatografică şi metoda microbiologică. Pentru determinarea amino-acizilor se foloseşte spectrofotometria în infraroşu. Cu ajutorul acestor metode s-a stabilit că proteinele sînt formate dintr-un număr mare de amino-acizi, care însă intră în proporţii diferite în compoziţia proteinelor. De exemplu, albumina conţine un procent foarte mic de triptofan sau metionină, dar conţine un procent mare de acid glutamic sau de leucină, după cum fibroina (din mătase) conţine un procent mare de glicocol, dar nu conţine cisteină, triptofan, acid glutamic, acid asparagic etc.

Există amino-acizi care se găsesc numai în unele proteine şi în proporţie destul de mică. Astfel, dintre toate proteinele mai obişnuite, numai colagenul conţine amino-acidul hidroxipirolină.

După *E. Fischer* (1902), proteinele sînt formate din resturi de α-amino-acizi, unite prin *legături peptidice*, CO—NH:



(În afară de aceste legături, între amino-acizii din proteine mai pot exista legături S—S între resturi de cisteină.)

De exemplu, albumina din ou este alcătuită dintr-o catenă polipeptidică formată din resturi de alanină, valină, leucină fenilalanină, tirosină, triptofan, acid glutamic, acid hidroxiglutamic, acid asparagic, prolină, cistină, metionină, arginină, histidină şi lisină.

Fiecare catenă polipeptidică a unei proteine este formată dintr-un anumit număr de resturi de amino-acizi, dispuşi într-o succesiune determinată.

Se observă că la formarea polipeptidei intervin numai grupele funcţionale în poziţiile α; chiar dacă amino-acidul este un acid dicarboxilic sau o diamină, a doua grupă funcţională —COOH sau $-NH_2$ este cuprinsă în catenele laterale ($R_1, R_2, \ldots, R_n$). Catenele laterale pot fi formate din resturi nepolare sau polare. Structura lor este una din cauzele varietăţii proteinelor.

Natura, numărul şi locul grupelor funcţionale în catenele laterale influenţează proprietăţile proteinei, determinînd caracterul ei specific. Dacă predomină grupele —COOH (provenite, de exemplu, de la acidul asparagic sau acidul glutamic), proteina are un caracter acid, iar dacă predomină grupele $-NH_2$ (provenite, de exemplu, de la arginină sau lisină), proteina are caracter bazic. De exemplu, cazeina (din lapte) are caracter net acid, pe cînd protaminele (din peşti) au caracter net bazic.

Cercetările efectuate în ultimii ani pentru stabilirea structurii chimice şi conformaţiei unor proteine au dat rezultate deosebit de satisfăcătoare. Astfel, un pas înainte în acest domeniu reprezintă stabilirea secvenţelor de amino-acizi, adică a formulelor chimice pentru catenele polipeptidice, în insulină, hemoglobină şi alte proteine. S-a stabilit apoi modelul elicoidal pentru forma catenelor polipeptidice în α-proteine, iar unul din cele mai frumoase progrese în biologia moleculară este lămurirea (cu ajutorul spectrelor de raze X) a conformaţiei proteinelor mioglobina şi hemoglobina.

Cu toate aceste realizări, structura majorităţii proteinelor este încă insuficient cunoscută şi prezintă un vast domeniu de cercetare pentru mulţi oameni de ştiinţă. Cunoaşterea ei va ajuta la înţelegerea mecanismului celulei vii şi va deschide calea pentru mari progrese în biologie şi medicină.

Proprietăţi. Cele mai multe proteine au fost considerate substanţe amorfe; sînt însă proteine care au fost izolate în stare cristalină, de exemplu hemoglobina din sînge, proteina din ou etc.

Proteinele naturale sînt optic active, şi anume *levogire*.

Din punctul de vedere al *solubilităţii*, unele proteine sînt solubile în apă sau în soluţii diluate de electroliţi (de exemplu globulinele sau albuminele), iar altele sînt insolubile în aceşti dizolvanţi, (de exemplu keratina sau colagelul).

Uşurinţa cu care se dizolvă unele proteine în apă se datoreşte existenţei în macromoleculele lor a grupelor polare $-COO^-$ şi $-NH_3^+$, care fixează în jurul lor molecule de apă (*hidratarea ionilor*).

Proteinele solubile formează soluţii în care toate particulele dizolvate au aceeaşi mărime (*soluţii monodisperse*). Unele proteine insolubile, prin încălzire prelungită cu apa, se pot şi ele solubiliza. În modul acesta, cola-

genul, insolubil, după ce se îmbibă, se dizolvă transformîndu-se în gelatină, care se dizolvă prin slabă încălzire cu apă.

Formarea gelatinei constă în ruperea hidrolitică a unor legături peptidice; de aceea, soluția de gelatină este formată din partleule de mărimi diferite (*soluții polidisperse*).

Masele moleculare ale proteinelor sînt foarte variate, de la zeci de mii la milioane. S-a constatat, însă, că foarte multe macromolecule de proteină sînt formate în realitate din asociația mai multor catene polipeptidice, prin forțe intermoleculare (forțe de coeziune sau legături de hidrogen). De exemplu hemoglobina, căreia i se atribuie o masă moleculară de 65 000—68 000, este formată din patru catene polipeptidice, de masă moleculară 16 000—17 000.

Proteinele, ca și amino-acizii, sînt *amfioni*, și anume amfioni macromoleculari, caracter cauzat de prezența în moleculă a grupelor $-COOH$ și $-NH_2$ libere, mai exact $-COO^-$ și $-NH_3^+$. Ca și la amino-acizi, punctul izoelectric este o constantă caracteristică proteinei respective. Așezarea punctelor izoelectrice într-un anumit domeniu de *p*H depinde de raportul dintre numărul grupelor acide și grupelor bazice din moleculă. (De exemplu, proteinele bogate în diamino-acizi, cum este globina, sînt bazice, iar altele, cum este pepsina, sînt acide).

Fiind amfioni, proteinele pot neutraliza atît acizi, cît și baze. Ca urmare, la electroforeză în soluție acidă migrează spre catod, iar în soluție bazică, spre anod; cum la punctul izoelectric nu are loc electroforeză, această proprietate permite determinarea punctului izoelectric.

La punctul izoelectric, solubilitatea proteinelor este minimă. Ea crește însă în mediu acid sau bazic, datorită hidratării grupelor ionice $-COO^-$ și $-NH_3^+$. În mediu bazic, o proteină dizolvată în apă, în urma disocierii se încarcă negativ. La acidularea soluției se atinge punctul izoelectric, cînd sarcina pozitivă a proteinei se echilibrează cu sarcina ei negativă; soluția de proteină devine puțin stabilă și se produce *coagularea*. Continuînd acidularea soluției, *p*H-ul acesteia se micșorează, particulele se încarcă pozitiv și soluția devine din nou stabilă. Dacă într-o asemenea soluție se introduce apoi hidroxid de sodiu, *p*H-ul soluției crește din nou, iar la punctul izoelectric se produce coagularea proteinei.

Avînd proprietăți acide și proprietăți bazice, proteinele pot neutraliza atît bazele cît și acizii, deci au proprietăți de tampon.

Datorită solvatării grupelor polare, apa poate fi reținută în cantitate mare de către proteinele pure, ceea ce explică și imbibiția unor proteine, ca de exemplu gelatina, înainte de dizolvare, adică formarea de *geluri*.

Caracterul puternic polar explică și insolubilitatea proteinelor în dizolvanții organici.

În anumite condiții, proteinele solubile pot trece într-o formă insolubilă, transformare denumită *denaturare*. Aceasta poate fi cauzată de diferiți agenți: termici, fotochimici, chimici etc. Un exemplu cunoscut este coagularea albuminei prin încălzire în soluție apoasă. Agenți de denaturare pot fi și unele substanțe care produc ionizare, unii dizolvanți organici etc.

Dintre proprietățile proteinelor care se modifică prin denaturare se mai menționează: activitatea fiziologică (de exemplu, prin denaturare, enzimele își pierd activitatea), puterea de hidroliză (de exemplu, hemoglobina denaturată este mai ușor hidrolizată decît cea nativă) etc.

Denaturarea se poate produce, în unele cazuri, reversibil, în alte cazuri, ireversibil. De exemplu, hemoglobina denaturată, cînd este păstrată la temperatură joasă, își recapătă la temperatura ambiantă proprietățile inițiale; albumina din ou, însă, o dată denaturată (de exemplu prin fierbere în soluție apoasă), nu se mai poate transforma în forma ei inițială.

Denaturarea este cauzată de modificarea conformației proteinei. Dacă asemenea modificații nu sînt prea profunde, proteina poate reveni la conformația ei inițială, redobîndindu-și și proprietățile inițiale.

După cum s-a arătat, prin *hidroliza* totală a proteinelor se obține un amestec de α-amino-acizi. Prin hidroliză parțială (fierbere cu acizi sau baze), proteinele pot fi scindate în *peptone*, macromolecule cu structură peptidică, dar mai mici decît moleculele de proteină. Nu se cunoaște însă masa lor moleculară și nici compoziția lor exactă.

Reacții de identificare. Proteinele dau o serie de reacții de culoare folosite pentru identificarea lor. Cele mai importante sînt următoarele:

— *Reacția biuretică* constă în apariția unei colorații violete la tratarea cu o soluție de sulfat de cupru a unei soluții de proteină, alcalinizate; rezultă complecși de cupru de culoare caracteristică. Este reacția de recunoaștere a legăturii peptidice.

— *Reacția xantoproteică* constă în apariția unei colorații galbene intense, la tratarea soluției de proteină cu acid azotic concentrat; prin adăugarea de baze, colorația galbenă trece în portocaliu. Această colorație se datorește nitrării resturilor fenolice din proteine, deci apare numai în prezență de tirosină, fenilalanină, triptofan etc.

— *Reacția Millon* constă în apariția unui precipitat de culoare roșie la tratarea proteinelor cu o soluție concentrată de azotat mercuric în acid azotic ce conține și acid azotos. Reacția se datorește grupei fenolice din tirosină sau triptofan; ea nu se poate produce cu gelatină întrucît aceasta nu conține triptofan.

Reacția este foarte sensibilă și apare în soluții cu urme foarte slabe de proteine.

— *Reacția Adamkiewicz-Hopkins* constă în apariția unei colorații albastre-violete la tratarea proteinei cu acid sulfuric care conține și acid glioxilic. Reacția se datorește nucleului indolic din triptofan.

— *Reacția Pauly* constă în apariția unei colorații roșii la tratarea cu acid diazobenzensulfonic a unei soluții de proteină alcalinizată cu carbonat de sodiu; la acidulare, culoarea soluției devine galbenă roșie. Reacția este dată de tirosină și histidină.

Clasificarea proteinelor. Datorită varietății ca număr și structură a proteinelor, clasificarea acestora este mai dificilă.

— După *solubilitate*, proteinele au fost clasificate în *proteine solubile* în apă și în soluții diluate de electroliți și *proteine insolubile* în acești dizolvanți, numite și scleroproteine.

— După *conformația macromoleculelor*, proteinele au fost împărțite în: *proteine corpusculare* (*globulare*) și *proteine fibrilare.*

Proteinele corpusculare sînt substanțe cristaline, mai mult sau mai puțin solubile în apă, care au formă asemănătoare unei sfere, unui elipsoid

de rotaţie, cilindru sau disc. Exemple sînt hemoglobina sau mioglobina, cum şi majoritatea proteinelor.

Proteinele fibrilare sînt substanţe de obicei insolubile în apă şi soluţii saline, avînd macromoleculele alungite, filiforme. Catenele polipeptidice sînt paralele şi legate în smocuri în direcţia fibrei. Exemple sînt keratina sau colagenul.

—După *produsele de hidroliză*, proteinele se clasifică în: *proteine propriu-zise* şi *proteine conjugate* sau *proteide.*

Proteinele propriu-zise sînt formate numai din amino-acizi, în timp ce proteidele sînt alcătuite din proteină (*componentul proteic*) legată de substanţă neproteică (*componentul neproteic*, adică *grupa prostetică*).

PROTEINE PROPRIU-ZISE

Proteine solubile. Proteinele solubile sînt foarte mult răspîndite. *Albuminele* sînt cele mai cunoscute proteine. Ele sînt răspîndite mai ales în regnul animal); se găsesc în serul sanguin (*albumina din ser*), în albuşul de ou (*albumina din ou*), în lapte (*lactalbumina*) etc. Şi în regnul vegetal se întîlnesc albumine, deşi în mai mică măsură, ca de exemplu în seminţe de grîu (*leucosina*) sau de ricin (*ricina*).

Albuminele sînt uşor solubile în apă şi în soluţii diluate de electroliţi; prin încălzire coagulează din soluţie. Ele conţin mult acid glutamic; în soluţie au reacţie aproape neutră.

Globulinele se deosebesc de albumine prin insolubilitatea lor în apă; sînt însă solubile în soluţii diluate de electroliţi. Ele se coagulează cu multă uşurinţă. Conţin cantităţi mari de acid glutamic (pînă la 40%) şi acid asparagic. Spre deosebire de albumine conţin glicocol.

Globulinele se găsesc în organismul animal, în lichide (*globuline humorale*), cît şi în ţesuturi (*globuline celulare*). Ca exemplu de globuline humorale se menţionează *fibrinogenul*, care se găseşte dizolvat în plasma sanguină alături de albumine şi globuline. El este un factor important la coagularea sîngelui, întrucît, sub influenţa unei enzime (*trombina*), trece, prin scindare de peptide, în *fibrină*, care este insolubilă; această coagulare este ireversibilă.

Deosebită importanţă au globulinele din serul sanguin (lichidul rămas după îndepărtarea globulelor şi a fibrinogenului). Ele au putut fi separate în trei fracţiuni, denumite α-, β- şi γ-globuline (care sînt la rîndul lor amestecuri de proteine). Dintre acestea, prezintă interes γ-globulinele.

În sîngele imunizat, *anticorpii* necesari pentru imunitatea organismului faţă de anumite infecţii cu bacterii sau virusuri, respectiv faţă de *antigenii* acestora, s-au dovedit a fi γ-globuline. Antigenii sînt proteine produse de bacterii sau rezultate prin dezagregarea bacteriilor sau a virusurilor. Rol de antigen poate avea şi orice proteină injectată în organism. Fiecare antigen cauzează în organism generarea anticorpului *specific*; acesta precipită apoi cu antigenul care l-a generat.

Laptele sau albuşul de ou conţin de asemenea globuline humorale. Ca exemplu de globuline celulare se indică *miosina*, cea mai importantă globulină din muşchi.

Globulinele din regnul vegetal au caracter acid şi coagulează la cald mai greu decît globulinele animale. Ele sînt mult răspîndite în seminţe de oleaginoase, ca, de exemplu, *edestina* din sămînţa de cînepă, în leguminoase, ca, de exemplu, *legumina* din mazăre, cartofi, spanac etc.

Prolaminele sînt proteinele din seminţe de cereale. Astfel, glutenul conţine drept component principal *gliadina*, care este o prolamină. *Zeina*, din boabele de porumb, şi *hordeina*, din orz, sînt de asemenea prolamine. Prolaminele se deosebesc de celelalte proteine prin solubilitatea în alcool de 50—80%, ceea ce permite extragerea lor; nu sînt solubile în apă şi alcool absolut.

Protaminele sînt proteine simple. Ele apar în organismul peştilor, unde sînt legate de acizi nucleici. Sînt uşor solubile în apă şi nu coagulează prin încălzire. Au caracter puternic bazic, datorit unui procent foarte mare de diamino-acizi, în special de arginină (pînă la 87%). Din această cauză, cu acizii formează săruri cristalizate.

Histonele formează o grupă intermediară între protamine şi albumine. Ele apar în globulele roşii ale sîngelui, în leucocite, în icrele de peşte etc. Sînt solubile în apă, cu reacţie puternic alcalină; cantităţi mici de săruri sau de amoniac le precipită din soluţie. Specific este caracterul lor bazic, datorit conţinutului de diamino-acizi (mai ales arginină).

Proteinele insolubile (scleroproteine). Acestea sînt proteine ale ţesuturilor de susţinere ale animalelor. Au deci rolul celulozei în regnul vegetal. Sînt insolubile în apă şi în soluţii diluate de săruri neutre, acizi sau baze; prezintă mare rezistenţă faţă de agenţii de hidroliză. Din această cauză nu pot fi digerate de organismul animal.

Cele mai importante scleroproteine sînt: keratina, colagenul, elastina şi fibroina.

Keratina este componentul principal al părului, al unghiilor, coarnelor, copitelor, penelor etc. Ea conţine un procent mare de cistină (de unde provine conţinutul ei în sulf), de tirosină şi urme de diamino-acizi. Este insolubilă în apă, rezistentă faţă de reactivii chimici şi nu este hidrolizată de enzimele din aparatul digestiv (de aceea nu are valoare nutritivă).

Colagenul este componentul principal al tendoanelor, al cartilajelor, al pielii şi al oseinei din oase. Nu este solubil în apă rece. Prin fierbere cu apă sub presiune se transformă în gelatină sau *clei*, care este un produs de degradare parţială.

Prin dizolvarea gelatinei în apă caldă se formează soluţii care, prin răcire, trec în *geluri*. În aceste geluri, apa este reţinută în parte de grupele COO^- şi NH_3^+ din catenele laterale ale macromoleculelor ca apă de hidratare, în parte, în reţelele formate de asemenea macromolecule filiforme. Gelatina nu este coagulată de electroliţi.

Taninul, clorura ferică, clorura mercurică etc. întăresc colagenul făcîndu-l imputrescibil (tăbăcire).

Colagenul se deosebește de celelalte proteine printr-un conținut mai mare de azot; el nu conține cistină și triptofan. Cele mai importante produse de scindare hidrolitică a colagenului sînt glicocolul, prolina și hidroxiprolina.

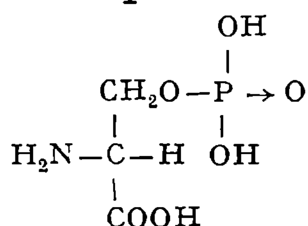
Elastina este componentul fibrelor elastice și al ligamentelor. Ca și keratina, este rezistentă față de agenții chimiei. Elastina este bogată în amino-acizi monocarboxilici; conține însă foarte puțin sulf.

Fibroina este proteina fibrelor de mătase brută. Este formată din glicocol, alanină și tirosină. Ea se obține prin fierberea fibrelor de mătase cu o soluție foarte diluată de hidroxid de sodiu, care îndepărtează cleiul de pe firul de mătase (*sericina*); fibroina rămîne nedizolvată.

PROTEINE CONJUGATE (PROTEIDE)

După natura grupei prostetice se deosebesc mai multe clase de proteine conjugate, din care mai importante sînt următoarele:

Fosfoproteidele conțin drept grupă prostetică acid fosforic. Acesta este legat, ca ester, de grupa alcool primar a serinei:

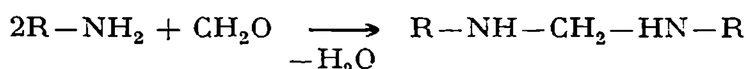


Fosfoproteidele au deci caracter acid. Sînt puțin solubile în apă; sărurile lor formate cu baze sînt însă insolubile. Dintre fosfoproteide, cea mai importantă este *cazeina*, care se găsește în laptele de vacă (sub formă de săruri de calciu). Ea menține sub formă de emulsie grăsimea din lapte. Prin încălzire, nu coagulează. Prin adăugare de acizi, precipită. De aceea, prezența în lapte a acidului lactic (rezultat prin transformarea lactozei în acid lactic, sub acțiunea bacteriilor lactice) produce coagularea laptelui (lapte acru).

Cînd laptele este tratat cu cheag, fermenții din acesta coagulează cazeina din lapte. Se pare că procesul nu este o simplă coagulare, ci se produce și o degradare a cazeinei. (Aceasta constituie baza preparării brînzeturilor.)

Cele mai mari cantități de cazeină sînt folosite la fabricarea *galalitului* și *lanitalului* (lîna artificială).

Galalitul este un material plastic obținut din cazeină și formaldehidă:



$$2R-NH_2 + CH_2O \xrightarrow[-H_2O]{} R-NH-CH_2-HN-R$$

în amestec cu materiale de umplutură și, eventual, coloranți.

Lanitalul este o lînă artificială, rezultată prin trecerea unei soluții alcaline de cazeină prin filiere, într-o baie acidă, urmată de o tratare cu formaldehidă, în vederea întăririi cazeinei (condensării). Din punct de vedere chimic, lanitalul se aseamănă în mare măsură cu lîna naturală.

Nucleoproteidele formează componentul principal al nucleelor celulelor animale și vegetale. Ele se mai găsesc în plasma celulară, în diferite secreții ale organismului animal (lapte, fiere) etc.

Componentul proteic este format din histone sau protamine; grupa prostetică este formată din acizi nucleici.

Nucleoproteidele sînt insolubile în apă dînd soluții vîscoase; cu hidroxizi alcalini formează săruri solubile.

Dintre nucleoproteide, mare interes prezintă *virusurile.* Acestea sînt germeni de boli infecțioase care trec prin filtre speciale, spre deosebire de bacterii, care nu pot trece prin porii acestor filtre. Cantități infime, chiar moleculare, sînt transmițătoare de boală. Molecula virusului intră în celulele țesuturilor organice vii, unde se dezvoltă și se înmulțește consumînd proteinele celulare pe care le transformă în proteine proprii.

Cromoproteidele conțin drept grupă prostetică un colorant. Dintre toate cromoproteidele, rolul cel mai important îl au *hemoglobinele.* Acestea sînt alcătuite dintr-o proteină din clasa histonelor — *globina* — și din grupa prostetică — *hemul.* Hemul este un colorant care conține fier în formă bivalentă, legat complex. Legătura între globină și hem se face prin fierul conținut în molecula hemului. Globina variază de la o specie la alta.

Mioglobina este o cromoproteidă asemănătoare hemoglobinei, avînd rolul de rezervă de oxigen pentru oxidări celulare. Ea se găsește mai ales în mușchi.

Unele animale nevertebrate conțin în sînge *hemocianine,* compuși asemănători hemoglobinei, care conțin ioni de cupru (în loc de ioni de fier) legați direct de proteine. De aceea, sîngele acestor nevertebrate este albastru.

Glicoproteidele și **mucoproteidele** (sau **mucoide**) sînt combinații ale proteinelor cu hidrați de carbon.

Diferența dintre glicoproteide și mucoproteide constă în procentul de hidrați de carbon (glicoproteidele conțin pînă la 4% hidrați de carbon, iar mucoproteidele peste 4%).

Mucoproteidele pot fi solubile sau insolubile. Ele dau soluții vîscoase. La încălzire nu se denaturează.

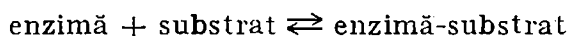
PROTEINE CU ACTIVITATE FIZIOLOGICĂ SPECIFICĂ

Enzimele (sau *fermenții*) sînt *catalizatori organici* produși în organism (în celule, sau secreții ale acestora), care, chiar în concentrații mici, determină viteza și sensul unor reacții chimice. Ele sînt proteine (propriu-zise sau conjugate). Ca proprietăți se aseamănă cu globulinele.

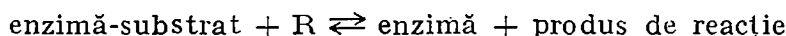
Sistemele enzimatice sînt amestecuri sau complecşi de enzime care catalizează o succesiune de reacţii.

Enzimele acţionează asupra unor anumite substanţe. Orice substanţă care se modifică sub acţiunea unei enzime se numeşte *substrat*.

Se consideră că între enzimă şi substrat se formează un compus labil, care reacţionează apoi cu un reactant anorganic (de exemplu cu hidrogen, la reacţii de hidrogenare), formînd produsul de reacţie şi regenerînd catalizatorul :



enzimă + substrat ⇄ enzimă-substrat



enzimă-substrat + R ⇄ enzimă + produs de reacţie

Denumirea enzimelor se face după substrat, adăugînd sufixul „*ază*" la numele substratului. De exemplu, *proteinază*, *lipază*. Excepţie fac unele denumiri menţinute, ca de exemplu *pepsină*, *tripsină*.

Activitatea enzimelor slăbeşte în timp ; de aceea, celulele vii sintetizează mereu enzime. (Slăbirea activităţii enzimelor se datoreşte modificării caracterului lor de proteine globulare.)

Viteza reacţiilor enzimatice este influenţată de temperatură, şi anume ea creşte pînă la o anumită temperatură (*temperatura optimă*), după care scade, pentru ca la temperaturi mai ridicate reacţia să nu mai aibă loc. Cauza inactivării enzimelor la temperaturi mai ridicate este denaturarea componentului ei proteic.

Un alt factor care influenţează viteza reacţiilor enzimatice este *p*H-ul mediului ; şi în acest caz, viteza este maximă la un anumit *p*H.

O caracteristică a enzimelor este *specificitatea lor*. O anumită enzimă poate cataliza numai un număr limitat de reacţii, uneori chiar una singură. (Prin aceasta enzimele se deosebesc de catalizatorii anorganici, care sînt nespecifici.)

Specificitatea enzimelor are diferite forme. Astfel s-a constatat : *o specificitate de substrat*, care se referă la natura reactantului organic (de exemplu enzimele care hidrolizează proteinele, nu hidrolizează hidraţii de carbon) ; *o specificitate de reacţie*, care se referă la natura reactantului anorganic (există, de exemplu, *hidrolaze*, *oxidaze* etc.) ; o *specificitate stereochimică*, care se referă la cataliza unor izomeri optic activi (o enzimă care catalizează reacţia unui izomer optic activ este inactivă în cazul enantiomerului său) etc.

Acţiunea catalitică a enzimelor nu rezidă în toată catena polipeptidică, ci este concentrată într-o mică porţiune a ei, uneori chiar la un singur amino-acid. Existenţa unui asemenea *centru activ al enzimei* s-a dovedit prin reacţii de inhibare a activităţii enzimatice, care blochează centrul activ.

De multe ori, însă, pentru ca o reacţie enzimatică să aibă loc mai este necesară şi prezenţa unei alte substanţe. Aceste substanţe, numite *coenzime* sau *cofactori*, pot cataliza reacţiile unui număr mare de substraturi, dar în asociaţie cu o anumită enzimă. Deci coenzimele au specificitatea mai redusă decît enzimele.

Hormonii sînt produse de secreție internă a unor glande sau țesuturi și au rol de regulator al anumitor funcțiuni din organismul animal.

Dintre glandele cu secreție internă care produc hormoni, mai importante sînt : hipofiza, tiroida, glandele suprarenale, insulele lui Langerhans și glandele sexuale. Unele dintre ele secretă mai mulți hormoni. Transportul hormonilor pînă la organele asupra cărora acționează se face prin circuitul sanguin.

Se cunosc și hormoni vegetali.

Ca și enzimele sau vitaminele, hormonii au proprietatea de a acționa *specific* asupra organismelor vii, în cantități foarte mici. De aceea sînt considerați *biocatalizatori*, deși mecanismul chimic după care acționează hormonii nu este încă bine lămurit.

Din punctul de vedere al compoziției chimice, hormonii sînt foarte diferiți. Se deosebesc două categorii mari : *hormonii neproteici* și *hormonii proteici*. Exemple de hormoni neproteici sînt : *adrenalina* și *hormonii corticosteroizi* produși de glanda suprarenală (măduvă și cortex), *tiroxina* produsă de glanda tiroidă, și *hormonii sexuali* produși de testicule și ovare, iar exemple de hormoni proteici sînt *hormonii hipofizari*, produși de hipofiză, *insulina* produsă de pancreas, și *hormonul paratiroid*, produs de glanda paratiroidă.

Hipofiza, o glandă situată pe suprafața inferioară a creierului, are rol de coordonator al sistemului endocrin, adică al tuturor glandelor cu secreție internă. (La rîndul ei, este influențată de glandele endocrine periferice). Astfel, în lobul anterior al hipofizei sînt produși: *hormonul adrenocorticotrop* (*ACTH*), care acționează asupra cortexului glandelor suprarenale, *hormonul tireotrop*, care acționează asupra glandei tiroide, *hormonul pancreotrop*, care acționează asupra insulelor lui Langerhans din pancreas, producători de insulină, *hormonii gonadotropi*, care acționează asupra glandelor sexuale etc ; în lobul posterior al hipofizei sînt produși hormoni care cauzează contracția unor mușchi, cum este *oxitocina* și *vasopresina*.

Hormonii lobului anterior al hipofizei au mase moleculare mari (de exemplu hormonul adrenocorticotrop este o polipeptidă formată din 39 resturi de amino-acizi), pe cînd hormonii lobului posterior au mase moleculare relativ mici (de exemplu oxitocina este o nonapeptidă).

O funcționare anormală (hipofuncțiune sau hiperfuncțiune) a glandelor endocrine, adică o producție scăzută sau prea mare de hormoni, cauzează tulburări, uneori destul de grave, ale organismului. Ca exemplu se amintește că diabetul este cauzat de o insuficientă producție de insulină în pancreas. Ramura de medicină care studiază maladiile cauzate de o funcționare anormală a glandelor cu secreție internă se numește *endocrinologie*.

Toxinele sînt de asemenea, în majoritatea cazurilor, de natură proteică. De exemplu, toxina difteriei este o proteină de tipul globulinelor ; toxina tetanosului este un antigen.

RĂȘINI POLIAMIDICE

Rășinile poliamidice sînt produse de condensare cu structură liniară, poliamidică, în care monomerii sînt legați între ei ca amino-acizii în molecula proteinei.

Poliamidele pot fi obținute pe mai multe căi. Ca metode de importanță industrială se indică :

1. *Policondensarea acizilor dicarboxilici alifatici cu diamine* :

$$nH_2N-R_1-NH_2 + nHOOC-R_2-COOH \xrightarrow[-(n-1)H_2O]{} [-HN-R_1-NH-OC-R_2-CO-]_n$$

Ca reprezentant al acestui tip de rășini poliamidice se menționează *Nylon* 6,6, produsul de condensare al hexametilendiaminei cu acidul adipic :

$$n[\underset{\text{Acid adipic}}{HOOC-(CH_2)_4-COOH} + \underset{\text{Hexametilendiamină}}{H_2N-(CH_2)_6-NH_2}] \rightarrow \ldots$$

$$\ldots -OC-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH- \ldots$$

Ca materie primă se folosește benzenul, care este trecut în fenol, prin a cărui hidrogenare rezultă apoi ciclohexanol ; prin oxidarea acestuia (cu acid azotic) se formează acid adipic :

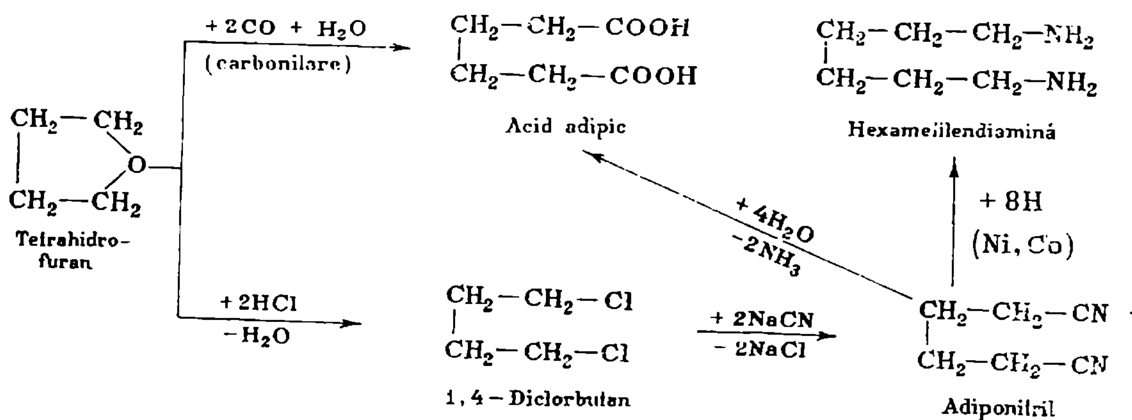
Fenol $\xrightarrow{+H_2}$ Ciclohexanol $\xrightarrow{\text{oxidare}}$ Ciclohexanonă $\xrightarrow{\text{oxidare}}$ $COOH-(CH_2)_4-COOH$ (Acid adipic)

O parte din acidul adipic este transformat în hexametilendiamină, prin trecerea lui în adiponitril și hidrogenarea catalitică a acestuia, în condiții speciale :

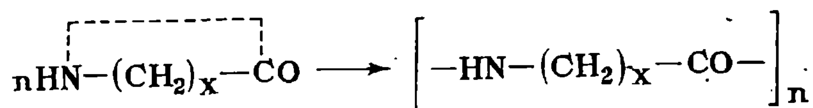
$$\underset{\text{Acid adipic}}{HOOC-(CH_2)_4-COOH} \xrightarrow{+NH_3} \underset{\text{Amida adipică}}{H_2NOC-(CH_2)_4-CONH_2} \xrightarrow[-H_2O]{}$$

$$\underset{\text{Adiponitril}}{NC-(CH_2)_4-CN} \xrightarrow[(Ni,Co)]{+H_2} \underset{\text{Hexametilendiamină}}{H_2N-(CH_2)_6-NH_2}$$

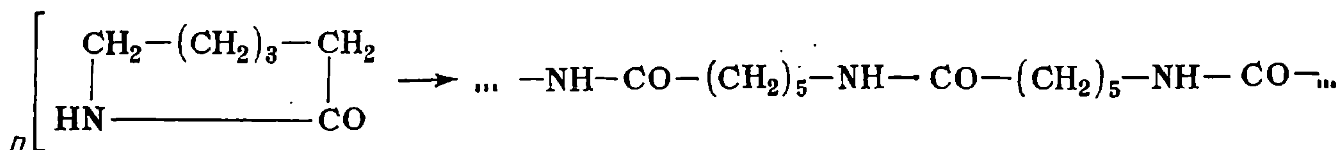
În unele ţări, hexametilendiamina, respectiv adiponitrilul, se obţine din tetrahidrofuran, prin intermediul 1,4-diclorbutanului; tot din tetrahidrofuran se obţine şi acidul adipic (prin carbonilare):



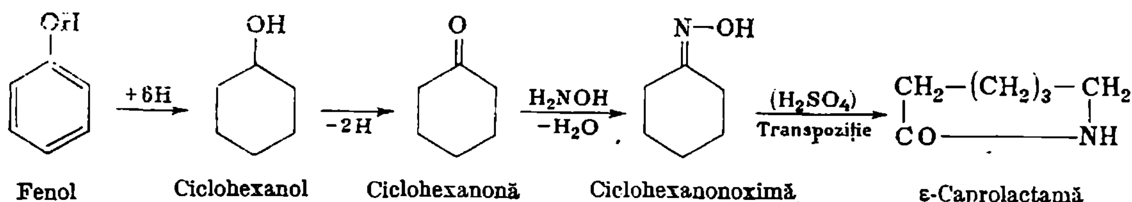
2. *Policondensarea lactamelor* cu ciclul format din mai mult de şase atomi:



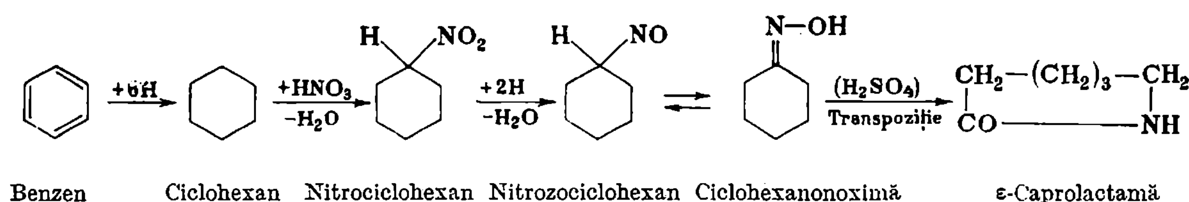
Ca reprezentant al acestui tip de răşini poliamidice se menţionează *Nylon* 6,6 (denumit şi, după ţările în care se fabrică, *relon*, *capron* sau *perlon* L), produsul de policondensare a ε-caprolactamei:



Ca materie primă se poate folosi fenolul (respectiv ciclohexanolul);

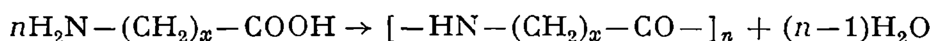


sau benzenul (respectiv ciclohexanul) :



Benzen Ciclohexan Nitrociclohexan Nitrozociclohexan Ciclohexanonoximă ε-Caprolactamă

3. *Policondensarea acizilor amino-carboxilici* cu mai mult de șase grupe metilenice :



$$nH_2N-(CH_2)_x-COOH \rightarrow [-HN-(CH_2)_x-CO-]_n + (n-1)H_2O$$

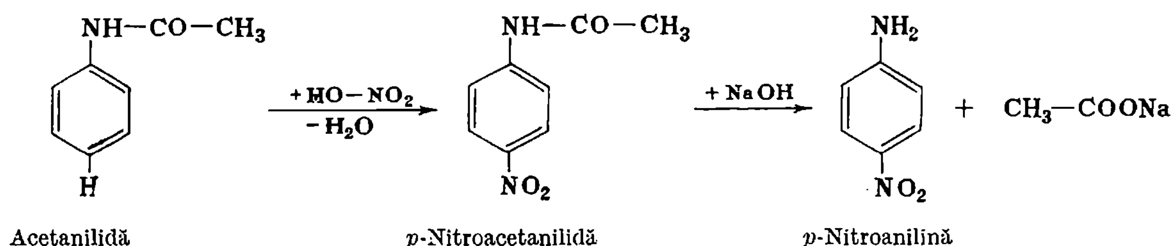
Ca reprezentant al acestui tip de rășini poliamidice se menționează *Nylon* 11, produsul de policondensare al acidului aminoundecanoic. Din rășinile poliamidice, datorită macromoleculelor lor liniare și foarte lungi, se pot obține fibre sintetice de mare rezistență. Ele se folosesc pentru țesături textile (care se aseamănă cu mătasea), învelișuri de cabluri, plase de pescuit (acestea nu putrezesc în apă). Din nailon se pot face și foi care imită pielea, sau plăci din care se confecționează diferite obiecte uzuale, izolări electrotehnice etc.

Industria de rășini poliamidice a luat o largă dezvoltare în lumea întreagă. În aproape toate țările sînt în funcțiune uzine de fibre poliamidice cu importante capacități de producție.

În țara noastră, sectorul de fire și fibre sintetice a fost una din realizările principale ale industriei noastre petrochimice. Prima fabrică de fire și fibre poliamidice (*relon*) a intrat în funcțiune la Săvinești, în 1959.

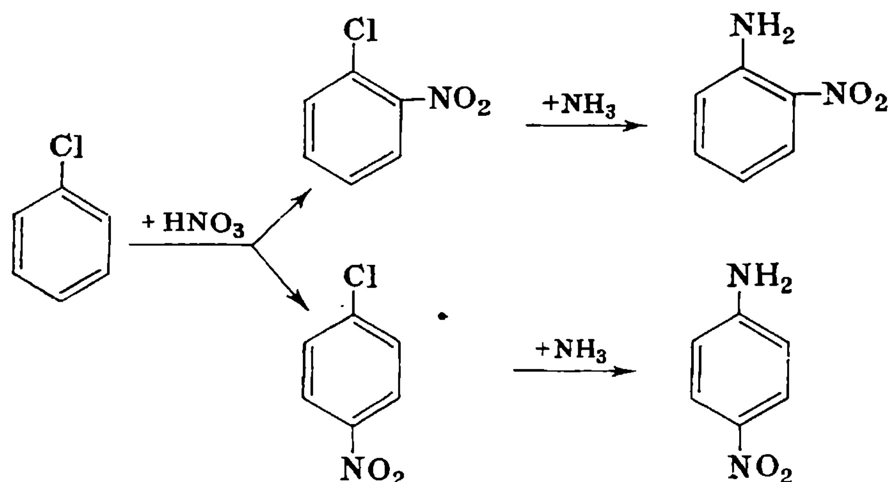
NITRO-DERIVAȚI ȘI ACIZI SULFONICI AI AMINELOR

Nitro-aniline. Pentru transformarea anilinei în nitro-derivați, aceasta nu este nitrată direct, deoarece acidul azotic are și acțiune oxidantă. Din această cauză, grupa $-NH_2$ este protejată prin transformarea în acetanilidă, $C_6H_5-NH-CO-CH_3$, care apoi este nitrată. Se obține *p-nitroacetanilida* (amestecată cu puțin *o*-nitroacetanilidă), care se hidrolizează prin tratare cu hidroxid alcalin; rezultă *p*-nitroanilină (amestecată cu o cantitate mică de *o*-nitroanilină) :

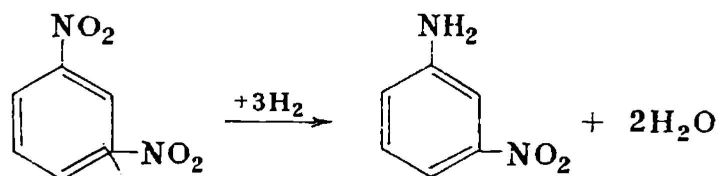


Acetanilidă *p*-Nitroacetanilidă *p*-Nitroanilină

Industrial, *o*-nitroanilina, ca și *p*-nitroanilina, se obțin prin tratarea cu amoniac, sub presiune, la 160—180°C, a *o*-, respectiv *p*-clornitrobenzenului (care, la rîndul lui, rezultă prin nitrarea clorbenzenului) :



m-Nitroanilina se obține prin reducerea parțială a *m*-dinitrobenzenului:



Nitroanilinele sînt substanțe cristalizate, gălbui, greu solubile în apă ușor solubile în alcool. Ele sînt baze mai slabe decît anilina, din cauza prezenței grupei $—NO_2$, atrăgătoare de electroni, cum și a unui efect de conjugare între electronii din nucleul benzenic și perechea de electroni neparticipanți de la atomul de azot al grupei $—NO_2$ mai ales cînd aceasta se găsește în poziția *orto* sau *para* față de grupa $—NH_2$ (v. *„Teoria acizilor și bazelor“).*

La *m*-nitroanilină, unde nu se mai manifestă un efect *—E*, ci numai efectul *—I* al grupei NO_2 asupra grupei NH_2, bazicitatea este mai accentuată decît la *o*- și *p*-nitroaniline.

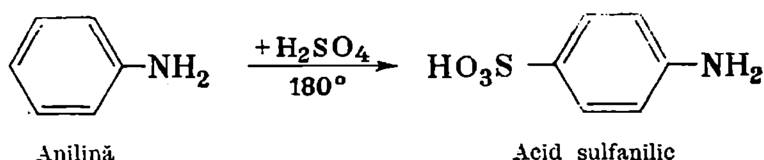
Nitro-anilinele dau reacțiile grupei amino ; ele pot fi acilate și alchilate, deși în mai slabă măsură decît aminele. De asemenea, prin diazotare pot fi transformate în produse importante ca intermediari pentru industria coloranților.

Acizi sulfonici ai aminelor aromatice. De la aniline se cunosc toți trei acizi sulfonici izomeri :

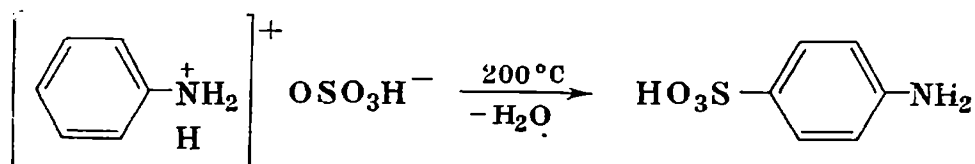
Acidul *o*-anilinsulfonic, numit și *acidul ortanilic*, nu se obține prin reacții de sulfonare directă a anilinei, ci din derivați ai anilinei, de exemplu prin sulfonarea *p*-bromacetanilidei, urmată de eliminarea grupei acetil (prin hidroliză) și a atomului de brom (prin reducere).

Acidul *m*-anilinsulfonic, numit şi *acid metanilic*, se prepară prin sulfonarea nitrobenzenului, urmată de reducerea grupei $-NO_2$. Este o substanţă cristalină, incoloră, cu p.t. = 145°C, solubilă în apă, etanol, eter. Acidul metanilic se foloseşte ca produs intermediar la fabricarea coloranţilor azoici.

Acidul p-anilinsulfonic, numit *acid sulfanilic*, este cel mai important dintre cei trei acizi anilinsulfonici izomeri. Se obţine (în amestec cu o mică proporţie de acid metanilic) prin sulfonarea directă a anilinei cu acid sulfuric, la 180°C :



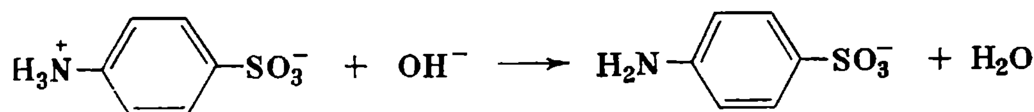
În tehnică se obţine prin încălzirea sulfatului acid de anilină la 200°C :



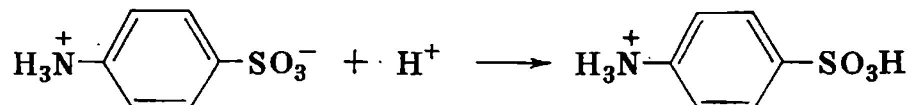
Acidul sulfanilic se mai poate obţine prin încălzirea acidului *p*-clorbenzensulfonic cu amoniac, la 200°C.

Acidul sulfanilic este o substanţă cristalizată cu două molecule de apă; este greu solubil în apă rece, dar solubil în apă caldă. Se descompune la circa 300°C fără să se topească.

Deoarece în soluţie grupa sulfonică, $-SO_3H$, este complet ionizată, adică există numai sub formă de ioni SO_3^-, iar grupa amino, $-NH_2$, există sub formă de NH_3^+, acidul sulfanilic poate forma săruri cu baze :

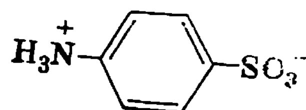


dar nu poate forma săruri cu acizi :

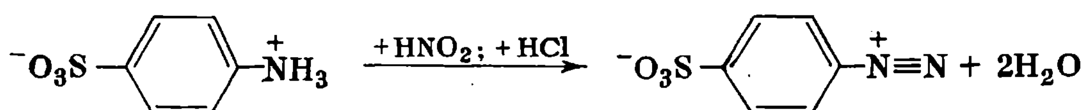


Aceste comportări indică prezenţa unui amfion, rezultat prin acţiunea reciprocă a grupelor $-NH_2$ şi $-SO_3H$. Caracterul acid al acidului sulfa-

nilic se datorește predominării caracterului acid al grupei $-SO_3H$ asupra caracterului bazic al grupei $-NH_2$:



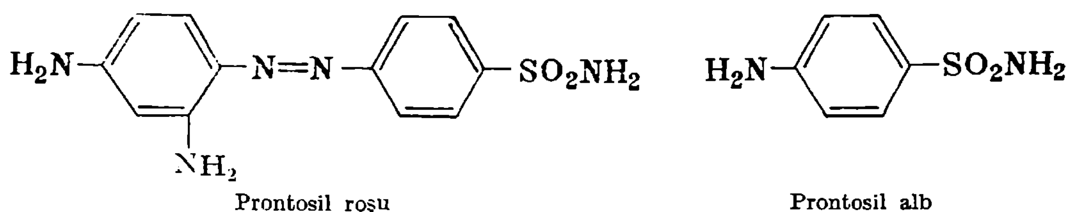
Prin diazotarea acidului sulfanilic rezultă acidul diazobenzensulfonic:



care are importanță la prepararea coloranților azoici.

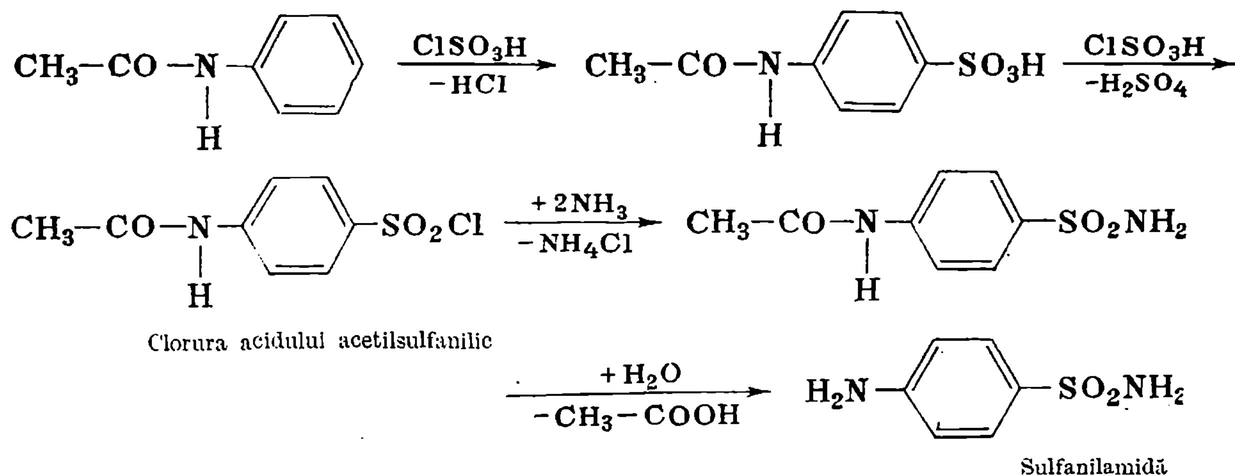
Sulfamide. Dintre derivații acidului sulfanilic, cei mai importanți sînt *sulfanilamidele* sau *sulfamidele*; acestea conțin în moleculă grupa $- SO_2NH_2$. Primul reprezentant din această clasă, descoperit în 1934 (de către *G. Domagk*, *F. Mietzsch* și *J. Klarer*), a fost *prontosilul roșu*, o materie colorantă azoică.

Importanța deosebită a prontosilului roșu este datorită acțiunii lui bacteriostatice la îmbolnăvirile produse de bacterii. În organism, el se scindează, cu formarea amidei acidului sulfanilic, *prontosilul alb*, cea mai simplă sulfamidă:



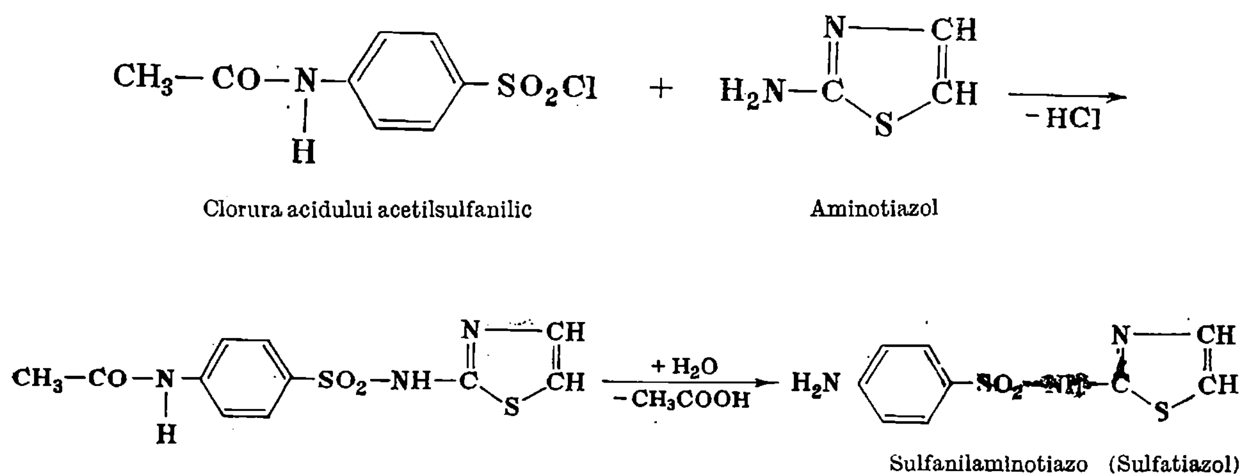
Prontosil roșu Prontosil alb

Prontosilul roșu se prepară din amida acidului sulfanilic, prin diazotare și cuplare cu *m*-fenilendiamină. Prontosilul alb se obține, de obicei, din clorura acidului acetilsulfanilic (care se poate prepara din acetanilidă și acid clorsulfonic), prin tratare cu amoniac, urmată de hidroliză alcalină:



Sulfanilamidă

Există şi alţi derivaţi ai amidei acidului sulfanilic care au acţiune bacteriostatică, şi anume s-au găsit derivaţi substituiţi la atomul de azot amidic, care au acţiune cu mult mai puternică decît prontosilul. Substituenţii pot fi derivaţi ai acidului carbonic, dar mai ales sisteme heterociclice, cu unul sau mai mulţi atomi de azot sau un atom de sulf. Astfel, prin înlocuirea unui atom de hidrogen cu un nucleu tiazolic rezultă *sulfanil-2-aminotiazolul* (*sulfatiazolul*). Acesta se sintetizează prin condensarea clorurii acidului acetilsulfanilic cu aminotiazol, urmată de hidroliză :



Cercetările în domeniul sulfamidelor au luat o mare extindere, cu atît mai mult că pînă la descoperirea antibioticelor, sulfamidele au fost considerate cel mai important medicament chimioterapic utilizat în bolile microbiene.

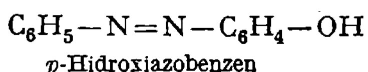
Necesarul mare de sulfamide a impus un studiu deosebit al metodelor de sinteză cum şi al proceselor tehnologice. Pînă astăzi s-au sintetizat circa 8 000 sulfamide, din care circa 30 sînt utilizate în terapeutică.

După cum s-a menţionat, sulfamidele au *acţiune bacteriostatică*, adică inhibă anumite reacţii ale vieţii bacteriilor, şi nu bactericidă, adică nu omoară bacteriile. Inhibarea produsă de sulfamide este anihilată de acidul *p*-aminobenzoic (vitamina H'), care este un factor de creştere indispensabil pentru multe microorganisme. Sulfanilamida, avînd o structură asemănătoare cu acidul *p*-aminobenzoic, ia locul acestuia în sistemul enzimatic necesar creşterii bacteriilor. Deoarece nu poate îndeplini funcţiunile acestuia, ea inhibă anumite reacţii biochimice ; ca urmare, poate avea loc o încetare a creşterii şi înmulţirii celulei. Diferitele sulfamide se deosebesc între ele după acţiunea lor faţă de acidul *p*-aminobenzoic. De exemplu, sulfatiazolul are o acţiune de circa 80 ori mai mare decît sulfanilamida.

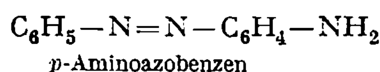
Acţiune antisulfamidică prezintă şi alte substanţe cu structură înrudită cu acidul *p*-aminobenzoic, ca de exemplu novocaina, acidul *p*-nitrobenzoic etc. ; efectul lor depinde de măsura în care, prin reacţiile biologice, ele se transformă în acidul *p*-aminobenzoic.

HIDROXI-AZO-DERIVAȚI ȘI AMINO-AZO-DERIVAȚI

De la azo-derivați derivă două categorii importante de compuși, și anume derivați hidroxilici, *adică hidroxi-azo-derivații*, cum este *p*-hidroxiazobenzenul, și derivați aminici, adică *amino-azo-derivații*, cum este *p*-aminoazobenzenul :



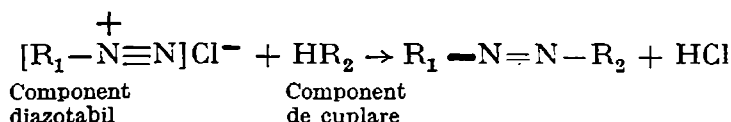
p-Hidroxiazobenzen



p-Aminoazobenzen

Ei se obțin prin cuplarea compușilor diazoici aromatici cu fenoli (în mediu alcalin), respectiv cu amine aromatice (în mediu slab acid).

Reacția de cuplare este cea mai importantă reacție a sărurilor de diazoniu. După cum s-a arătat (v. „*Diazo-derivații*"), reacția se produce între un component diazotabil și un component de cuplare; ea se poate reprezenta, în mod general, astfel :



Desfășurarea acestei reacții depinde de structura componentului diazotabil, de structura componentului de cuplare și de mediul în care se produce reacția.

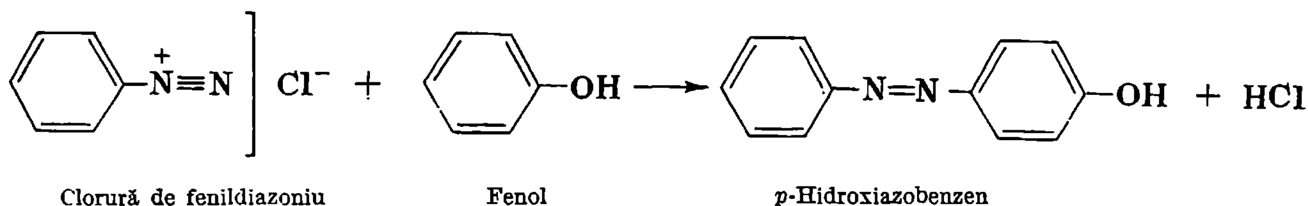
Componentul diazotabil este o sare de diazoniu, care poate avea diferiți substituenți. Unii substituenți, cum sînt grupele : halogeni, $>CO$, $-COOH$, $-NO_2$, ușurează cuplarea; altele, cum sînt grupele : $-CH_3$, $-OH$, $-NH_2$, o îngreuiază.

Componentul de cuplare poate fi un fenol, o amină aromatică etc., care poate avea și ea diferiți substituenți. În componentul de cuplare, grupele : halogeni, $>CO$, $-COOH$, $-NO_2$ îngreuiază cuplarea, pe cînd grupele : $-CH_3$, $-OH$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$ o favorizează, adică tocmai invers ca în cazul prezenței lor în componentul diazotabil.

Natura mediului influențează mult cuplarea : sînt unele cuplări care nu se pot efectua decît în anumit mediu. De asemenea, temperatura și concentrația mediului favorizează reacția de cuplare.

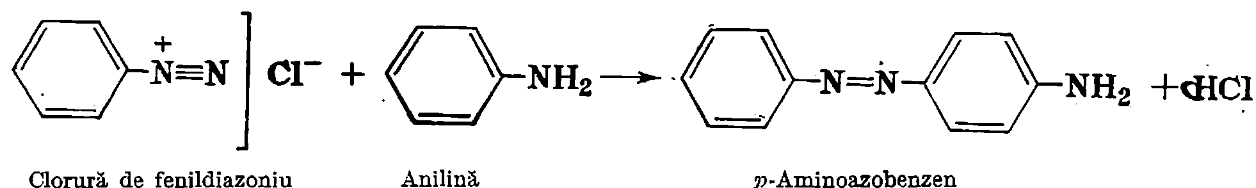
Dintre reacțiile de cuplare ale sărurilor de diazoniu, cele mai importante sînt : *cuplările cu fenoli* și *cuplările cu amine aromatice.*

Prin cuplarea sărurilor de diazoniu cu fenoli (sau naftoli) rezultă hidroxi-azo-derivați :



Această reacţie se produce în mediul alcalin. (În mediul acid, fenolii nu se cuplează.) Cuplarea se face în poziţia *para* faţă de grupa – OH fenolică. (Dacă aceasta este ocupată cuplarea are loc în poziţia *orto*.)

Prin cuplarea sărurilor de diazoniu cu amine aromatice rezultă amino-azo-derivaţi :



Reacţia se produce în mediul acid; cuplarea se face în poziţia *para* faţă de grupa $-NH_2$. Produsele de cuplare sînt colorate şi formează clasa importantă de *coloranţi azoici*.

RELAŢII ÎNTRE CULOARE ŞI STRUCTURĂ

Încă de mult, diferiţi cercetători s-au străduit să stabilească relaţiile între structură şi culoarea combinaţiilor chimice. Multe substanţe cu aceeaşi compoziţie chimică, dar cu altă structură sau configuraţie, pot avea culori diferite. Totuşi, nu s-au putut stabili relaţii între structură şi culoarea substanţelor decît numai pentru grupuri restrînse de combinaţii foarte asemănătoare.

Culoarea corpurilor depinde de doi factori : de lungimea de undă a luminii care cade pe corp şi de modul cum lumina este absorbită de acesta.

Se ştie că senzaţiile de culoare pentru ochiul omenesc sînt provocate de radiaţiile electromagnetice cu lungimi de undă $\lambda = 4\ 000 \ldots 7\ 600$ Å (adică 400 — 760 mμ). Totalitatea radiaţiilor cu lungimi de undă cuprinse între aceste limite dau senzaţia de lumină albă (cazul luminii solare). Radiaţiile cu o anumită lungime de undă dau senzaţia de o singură culoare (lumină monocromatică). De exemplu, cînd $\lambda = 4\ 575$ Å, lumina este albastră, cînd $\lambda = 5\ 300$ Å, ea este verde, cînd $\lambda = 7\ 500$Å, ea este roşie.

Cînd lumina albă cade asupra unui corp, ea poate fi absorbită sau reflectată, total sau parţial. Cînd corpul absoarbe toate radiaţiile luminii albe, el pare negru; cînd corpul reflectă toate radiaţiile luminii albe, el pare alb.

Culoarea (afară de alb şi negru) pe care o are un corp poate fi rezultată în mai multe moduri :

— Cînd corpul absoarbe radiaţii cu o singură lungime de undă, el apare colorat în culoarea complimentară culorii corespunzătoare lungimii de undă absorbite. De exemplu, dacă absoarbe radiaţii $\lambda = 7\ 500$ Å (culoare roşie), el apare verde (culoare complimentară). În tabela 23 se dau exemple de culori complimentare.

— Cînd corpul absoarbe toate radiațiile luminii albe, cu excepția uneia singure, el apare colorat în culoarea corespunzătoare radiației neabsorbite. De exemplu, dacă corpul absoarbe toate radiațiile afară de cele cu $\lambda = 5\,300$ Å, el apare verde.

Tabela 23

Lungimile de undă ale culorilor și culorile complimentare respective

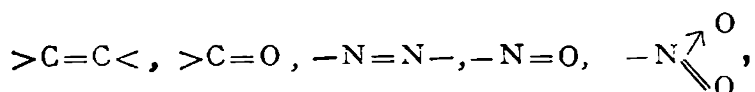
λ, în Å	Culoarea absorbită	Culoarea complimentară
4 000—4 350	violet	galben-verzui
4 350—4 800	albastru	galben
4 800—4 900	albastru-verzui	portocaliu
4 900—5 000	verde-albăstrui	roșu
5 000—5 600	verde	roșu-purpuriu
5 600—5 800	galben-verzui	violet
5 800—5 950	galben	albastru
5 950—6 050	portocaliu	albastru-verzui
6 050—7 600	roșu	verde albăstrui

— Cînd un corp absoarbe radiații cu două lungimi de undă diferite, el apare cu o culoare de amestec. De exemplu, dacă absoarbe radiații cu $\lambda = 5\,900$ Å și $\lambda = 4\,300$ Å, el apare verde.

Se știe că lumina albă trecută printr-o prismă transparentă este descompusă în cele șapte culori fundamentale ale spectrului. Dacă lumina este trecută, însă, prin substanțe în stare de vapori, spectrul rezultat nu mai este continuu, ca în cazul luminii albe, ci este întrerupt de linii sau de benzi în care intensitatea luminii este mai slabă. Aceste benzi corespund lungimilor de undă absorbite de substanța respectivă. Asemenea *spectre de absorbție* sînt caracteristice fiecărui fel de substanțe.

La substanțele care absorb radiații cu $\lambda < 4\,000$ Å, spectrul de absorbție nu apare în regiunea vizibilă ochiului, ci în domeniul ultraviolet. Ca atare, asemenea substanțe apar incolore pentru ochi. De exemplu, majoritatea hidrocarburilor, alcoolilor, eterilor, sînt incolore, deoarece absorb radiații cu $\lambda < 2\,000$ Å (200 mμ), adică în domeniul ultraviolet îndepărtat. Dacă însă în molecula unor astfel de substanțe se introduc anumite grupe de atomi, benzile de absorbție se pot deplasa spre domeniul vizibil, sau chiar în acest domeniu. Asemenea observații au dus la presupunerea existenței unor relații între culoare și structura chimică a substanțelor.

Grupe cromofore. Încă în 1868, *C. Graebe* și *C. Liebermann* au observat că substanțele colorate conțin în moleculă grupe nesaturate de atomi și că prin saturarea moleculei, culoarea substanței dispare. De aici ei au dedus, în mod empiric, că există relații generale între culoarea și structura substanțelor. Astfel, totdeauna, prezența în moleculă a unor legături multiple, cum sînt, de exemplu, cele din grupele :



condiţionează o absorbţie a luminii în domeniul ultravioletului apropiat sau în domeniul vizibil al spectrului.

O. N. Witt (1876) a denumit grupele nesaturate care produc o deplasare a benzilor de absorbţie spre domeniul vizibil, *grupe cromofore* sau *cromofori* (în lb. greacă „*chroma*" = culoare şi „*phoros*" = purtător), iar moleculele care conţin asemenea cromofori, molecule *cromogene*. Ulterior, noţiunea a fost extinsă şi asupra domeniului ultraviolet.

Teoriile chimice empirice au putut fi explicate din punct de vedere fizic pe baza relaţiilor stabilite între mecanismul absorbţiei luminii şi structură. După cum se ştie, datorită energiei luminoase absorbite, electronii din învelişul exterior (de valenţă) al atomilor sînt ridicaţi din starea lor *fundamentală* în stări mai bogate în energie, adică *excitate*. Între stările de energie sînt posibile numai salturi cuantice.

Pentru frecvenţa ν a luminii absorbite este valabilă relaţia fundamentală :

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda$$

ţinînd seama că frecvenţa este legată de lungimea de undă prin relaţia : $\nu = c/\lambda$, unde c reprezintă viteza luminii în vid.

Deplasarea din domeniul ultraviolet spre domeniul vizibil corespunde deci unei micşorări a diferenţei de energie între starea fundamentală şi starea excitată a electronilor de valenţă din molecula respectivă. Cu cît energia de excitaţie pentru electroni este mai mică, cu atît lungimea de undă a radiaţiei absorbite va fi mai mare. De aceea electronii π, care sînt mai mobili decît electronii σ, necesită pentru excitaţie cantităţi mai mici de energie decît aceştia. Ca urmare, pe cînd combinaţiile saturate au benzile de absorbţie cauzate de tranziţiile $\sigma \rightarrow \sigma^*$ în domeniul undelor scurte, în ultravioletul îndepărtat, combinaţiile nesaturate au benzile de absorbţie cauzate de tranziţii $\pi \rightarrow \pi^*$ în domeniul undelor mai scurte, spre vizibil (v. „Spectre electronice").

Cromoforul $>C=C<$. Prezenţa unei singure grupe $>C=C<$ în molecula unei substanţe organice produce o deplasare a benzilor de absorbţie cu circa 40 mμ spre vizibil. Astfel, alchenele au benzile de intensitate mare în jurul a $\lambda = 180$ mμ, iar benzile de intensitate mică în jur de $\lambda = 230$ mμ, pe cînd domeniul în care se găsesc benzile de absorbţie ale alcanilor se găseşte la lungimi de undă de 125 — 135 mμ.

Cînd în molecula unei substanţe sînt două sau mai multe duble legături izolate, absorbţia se efectuează la aceeaşi lungime de undă ca la o singură dublă legătură.

Deplasarea este însă deosebit de sensibilă în cazul dublelor legături conjugate. De exemplu, butadiena are o bandă de absorbţie la $\lambda = 217$ mμ, deci deplasată cu 40 mμ spre lungimi de undă mai mari faţă de banda de la 175 mμ, caracteristică etilenei, iar carotinoidele, care sînt substanţe cu multe duble legături conjugate (7—13), au benzile de absorbţie deplasate în vizibil; ele sînt colorate în portocaliu. Difenil-polienele,

$C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$, cu $n = 3$ au culoarea galbenă-verzuie, cu $n=5$ sînt colorate în portocaliu-roşu, iar cu $n=8$ sînt roşii-albăstrui.

Ca regulă generală, pentru sisteme conjugate se poate spune că benzile de absorbţie din spectrele acestor sisteme se găsesc la lungimi de undă cu atît mai mari cu cît sistemul este mai lung.

Deplasarea benzilor de absorbţie spre domeniul vizibil nu este însă proporţională cu numărul dublelor legături conjugate. Dependenţa lungimii de undă, λ, de numărul n al dublelor legături conjugate poate fi redată prin relaţia :

$$\lambda = k\sqrt{n} + C$$

(în care k şi C sînt anumite constante).

Această formulă a fost verificată experimental la poliene şi carotinoide.

Cînd dublele legături conjugate fac parte dintr-un ciclu, deplasarea benzilor de absorbţie spre vizibil este mai pronunţată. De exemplu, ciclopentadiena are o bandă de absorbţie în jurul a 240 mμ.

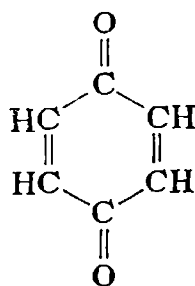
Hidrocarburile aromatice au spectrele mult diferite de hidrocarburile polienice alifatice corespunzătoare. Se reaminteşte că benzenul are două benzi de intensitate mare, la 184 mμ şi 202 mμ, şi una de intensitate mică, la 255 mμ. În cadrul hidrocarburilor policiclice condensate, benzile de absorbţie sînt deplasate spre domeniul vizibil. De exemplu, antracenul are o bandă de absorbţie la 380 mμ ; de aceea, această substanţă este de culoare gălbuie.

Prin conjugarea unui cromofor benzenic cu un cromofor $C=C$, apar benzi de intensitate mare, care sînt situate însă la lungimi de undă mai mici decît benzile polienelor cu acelaşi număr de duble legături. De exemplu, stirenul absoarbe la 244 mμ, pe cînd hexatriena are maximul de absorbţie la 258 mμ.

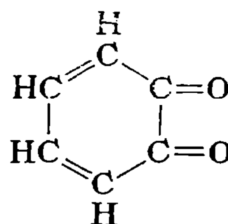
Cromoforul $>C=O$. Prezenţa grupei carbonil produce o deplasare mai mare a benzii de absorbţie decît cromoforul $>C=C<$. Astfel, acetona, $CH_3-CO-CH_3$, benzofenona, $C_6H_5-CO-C_6H_5$, acetilacetona, $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$, substanţe incolore, au benzi de adsorbţie în domeniul lungimilor de undă de 280 mμ. Cînd cromoforul face parte dintr-un ciclu, deplasarea benzii de adsorbţie se poate produce pînă în vizibil. De asemenea, prezenţa a două grupe carbonil, mai ales cînd sînt conjugate, au un puternic efect de deplasare. De exemplu, glioxalul, $CHO-CHO$, sau diacetilul, $CH_3-CO-CO-CH_3$, sînt substanţe colorate.

Şi în cazul a doi cromofori diferiţi, de exemplu cromoforul $>C=C<$ şi cromoforul $>C=O$, efectul este asemănător cu efectul a doi cromofori identici. Dacă dublele lor legături sînt conjugate, se produce, în urma influenţei reciproce, o deplasare a benzilor de absorbţie, ca şi în cazul polie-

nelor ; deplasarea este mai mare în cazul combinaţiilor ciclice. Se ştie că *p*-benzochinona este galbenă, iar *o*-benzochinona este roşie :



p-Benzochinonă



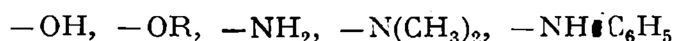
o-Benzochinonă

Cromoforul —N=O. Acest cromofor este foarte puternic, mai ales cînd este legat de un nucleu benzenic. Astfel, nitrozobenzenul are banda de absorbţie caracteristică la circa 670 mμ. (Nitrozobenzenul este de culoare verde.)

Cromoforul —N=N— . Cromoforul azo este foarte important şi se întîlneşte la toţi coloranţii azoici. El produce o deplasare accentuată a benzii de absorbţie spre domeniul vizibil. Astfel, pe cînd metanul are banda de absorbţie la 125 mμ, azometanul are banda de absorbţie la circa 370 mμ ; tot aşa, pe cînd banda de absorbţie a benzenului este la circa 255 mμ, a azobenzenului este la circa 440 mμ. (Azobenzenul este roşu-portocaliu.)

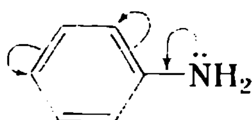
Grupe auxocrome. Prezenţa grupelor cromofore în molecula substanţelor nu este suficientă pentru a imprima culoare, cel mult imprimă un început de colorare. Introducînd însă în molecula substanţelor ce conţin dinainte grupe cromofore, alte grupe speciale de atomi, culoarea substanţei se poate închide în mod considerabil şi substanţa respectivă capătă afinitate pentru fibră, devine un *colorant*. Asemenea grupe se numesc *auxocromi* („*auxo*" = a mări), iar efectul lor constă în deplasarea benzii de absorbţie a luminii spre lungimi de undă ale spectrului vizibil.

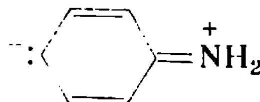
R. Wizinger a orînduit grupele auxocrome în ordinea creşterii acţiunii lor de deplasare a benzilor de absorbţie spre vizibil (*efect batocrom*) :



$$-OH, \ -OR, \ -NH_2, \ -N(CH_3)_2, \ -NH \cdot C_6H_5$$

În această serie, tendinţa auxocromilor de a participa cu perechea lor de electroni neparticipanţi la conjugarea cu electronii π ai cromoforului (conjugare *p*-π) este din ce în ce mai mare. De exemplu, în cazul anilinei, se produce o conjugare între electronii π ai nucleului benzenic şi electronii neparticipanţi ai atomului de azot :





Benzile de absorbţie ale anilinei sînt la lungimile de undă de 230 şi 280 mμ. În soluţie clorhidrică însă, cînd perechea de electroni neparticipanţi ai atomului de azot este blocată, $\left[R-\overset{+}{N}H_3\right]$, benzile de absorbţie ale anilinei sînt aproape la aceleaşi lungimi de undă ca cele ale benzenului.

Conjugarea p-π este cu atît mai accentuată, cu cît auxocromul are o pereche de electroni neparticipanţi mai mobilă, adică cu cît auxocromul are o bazicitate mai mare. Aceasta înseamnă că colorantul are culoarea cu atît mai închisă, cu cît grupa auxocromă este mai bazică.

Clasificarea coloranţilor. Din cele arătate pînă acum rezultă că prin coloranţi se înţeleg acele combinaţii care absorb intensiv lumina în domeniul vizibil al spectrului şi totodată au proprietatea de a colora fibre textile şi alte materiale.

Coloranţii se pot clasifica după structura lor chimică sau după proprietăţile lor tinctoriale.

După *structura chimică a coloranţilor*, adică după grupele de coloranţi devenite clasice în tehnică, se deosebesc coloranţi azoici, coloranţi hidroxi- şi amino-chinonici, coloranţi di- şi triaril-metanici, coloranţi de anilină, coloranţi xantenici şi acridinici, coloranţi de sulf, coloranţi indigoizi etc.

După *proprietăţile tinctoriale ale coloranţilor*, adică după modul cum se comportă coloranţii în procesul de colorare, se deosebesc : coloranţi solubili în apă (bazici, acizi, de mordanţi, substantivi, de cadă), coloranţi solubili în alcool, coloranţi insolubili în apă (de sulf, de dispersie, solubili în uleiuri şi grăsimi, coloranţi pentru lacuri etc.), coloranţi care se formează pe substrat sau de developare (naftoli AS), coloranţi de oxidare, coloranţi pentru fotografii colorate etc.

Alegerea colorantului depinde în mare măsură şi de natura materialului ce trebuie vopsit. După cum se ştie, fibrele textile sînt de următoarele categorii :

— fibre animale (lînă, mătase etc.), alcătuite din proteine, deci cu caracter amfoter ; ele fixează colorantul prin grupele acide sau bazice, formînd săruri ;

— fibre vegetale naturale (bumbac, in, cînepă etc.), alcătuite din celuloză, deci cu caracter neutru ; ele fixează colorantul prin legături de hidrogen ;

— fibre vegetale artificiale, obţinute din celuloză prin diferite metode de regenerare (vîscoză, cupra, nitro), sau de modificare (acetat, eteri metilici etc.) ; fixarea colorantului se face prin dizolvarea lui în fibră ;

— fibre sintetice, obţinute prin polimerizarea diferitelor substanţe : vinilice (de exemplu clorură de polivinil), poliamidice (de exemplu nylon, perlon, capron, relon etc).

Coloranţii bazici conţin un *cation* colorat ; ei sînt baze organice cu azot (conţin grupa $-NH_2$), care pot fi folosite fie sub forma sărurilor lor (cu acid clorhidric, acid oxalic, acid sulfuric, săruri duble cu clorură de zinc), solubile în apă, fie ca baze libere, insolubile în apă. Sărurile solubile în apă se folosesc de obicei direct pentru vopsirea lînii, mătăsii, hîrtiei sau pielii.

Bumbacul trebuie în prealabil mordansat (cu tanin, tanați de sinteză sau emetic). Bazele libere, insolubile în apă se folosesc pentru colorarea lacurilor, materialelor plastice, cerurilor, cernelii de tipar, mătăsii acetat etc.

Coloranții bazici reprezintă grupa de coloranți organici de mai mult timp cunoscută. Ei dau colorații frumoase, dar puțin rezistente.

Coloranții bacizi conțin un *anion* colorant; ei au una sau mai multe grupe $-SO_3H$, care imprimă caracterul acid și solubilitatea în apă a substanței. (De obicei sînt sub formă de săruri de sodiu.)

Deși au reprezentanți în foarte multe clase de combinații organice, cei mai importanți coloranți acizi fac parte din clasa coloranților azoici, antrachinonici și triarilmetanici. Ei se folosesc la vopsirea lînii, mătăsii, pielii, fibrelor de celuloză, fibrelor poliamidice etc.

Coloranții de mordanți nu pot vopsi direct fibra. De aceea, pentru fixarea colorantului pe fibră se folosește un mordant drept intermediar între fibră și colorant. În acest scop, țesătura se îmbibă în soluția unor săruri ale unor baze slabe, ușor hidrolizabile, de exemplu acetat de aluminiu, alaun, săruri de crom, fier, staniu. În urma hidrolizei, o asemenea sare se fixează pe fibră, ca un strat slab bazic. Apoi fibra este introdusă în soluția unui colorant acid. Acestea formează cu metalul sării (crom, aluminiu, fier etc.) complecși interni ciclici (*lacuri colorate*) mai mult sau mai puțin insolubili, foarte aderenți pe fibre textilă. Dacă se folosesc combinații organice cu acțiune acidă, ca de exemplu tanin, atunci pe fibră se pot fixa coloranți acizi. Coloranții care vopsesc numai fibre pretratate cu mordant se numesc coloranți de mordanți.

Cei mai mulți coloranți de mordanți se găsesc în clasa coloranților azoici, cum și printre derivații alizarinei. Ei dau colorații rezistente la umezeală și lumină. Sînt folosiți mai mult la colorarea bumbacului, dar și a celofibrei.

Coloranții substantivi sau *direcți* colorează direct bumbacul sau alte fibre vegetale, fără mordansare anterioară. Ei conțin în moleculă grupe $-SO_3H$ sau, uneori, grupe $-COOH$.

Coloranții din această clasă au molecule foarte lungi. Ei se folosesc în soluții neutre, în prezență de săruri care favorizează asociații micelare ale moleculelor. Vopsirea cu coloranți substantivi se face prin formarea de legături de hidrogen.

Reprezentanții mai importanți ai coloranților substantivi se găsesc în clasa combinațiilor azoice, mai puțin în clasa combinațiilor triarilmetanice.

Coloranții de cadă sînt coloranți insolubili în apă, care prin reducere cu ditionit de sodiu, $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$[1], sau cu rongalită, în prezență de hidroxid de sodiu sau de amoniac, trec într-o combinație intermediară, solubilă în apă, un așa-numit „*leucoderivat*". În practică, fibrele sînt

[1]) Ditionitul de sodiu mai este cunoscut în tehnică sub numele impropriu de hidrosulfit de sodiu.

impregnate cu soluție alcalină a colorantului redus, numită „cadă", după care sînt ținute la aer pentru ca prin oxidarea leucoderivatului de către oxigenul din aer să se reformeze colorantul inițial, solubil, care rămîne fixat pe fibră.

Pentru colorarea lînii se folosesc coloranți de cadă indigoizi sau benzo- și naftochinonici; pentru colorarea bumbacului se preferă coloranții de cadă antrachinonici, dar se pot folosi și coloranții benzo- și naftochinonici, indigoizi, de sulf etc.

Coloranții de developare se formează direct pe substrat din componenți solubili. Ei sînt de două categorii: coloranți azoici de developare, care se produc în urma unor reacții de cuplare, și coloranți de developare din grupa negrului de anilină, care se produc în urma unor reacții de oxidare. Se folosesc mai ales pentru vopsirea bumbacului.

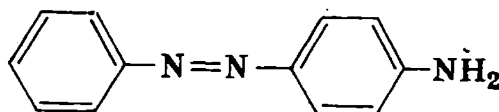
COLORANȚI AZOICI

Din cauza numărului mare de componenți de cuplare, se pot obține numeroși coloranți azoici, din care foarte mulți se prepară pe scară industrială. După proprietățile lor tinctoriale, coloranții azoici se împart în cinci clase:

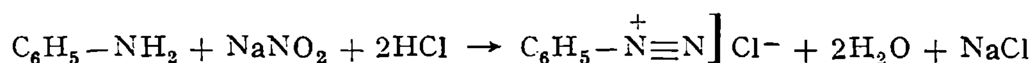
— coloranți azoici bazici;
— coloranți azoici acizi;
— coloranți azoici substantivi;
— coloranți azoici de developare;
— coloranți azoici de mordanți.

Coloranți azoici bazici. Ei conțin drept auxocromi, grupa $-NH_2$, respectiv $-N(R)_2$. Cei mai importanți coloranți azoici bazici sînt: galbenul de anilină, crisoidina și vezuvina.

Galbenul de anilină are cea mai simplă structură dintre toți coloranții azoici bazici: este *p-aminoazobenzenul*:



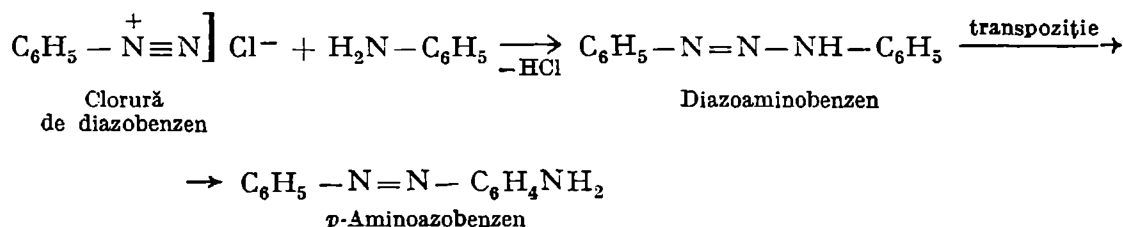
El se prepară prin diazotarea anilinei:



$$C_6H_5-NH_2 + NaNO_2 + 2HCl \rightarrow [C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^- + 2H_2O + NaCl$$

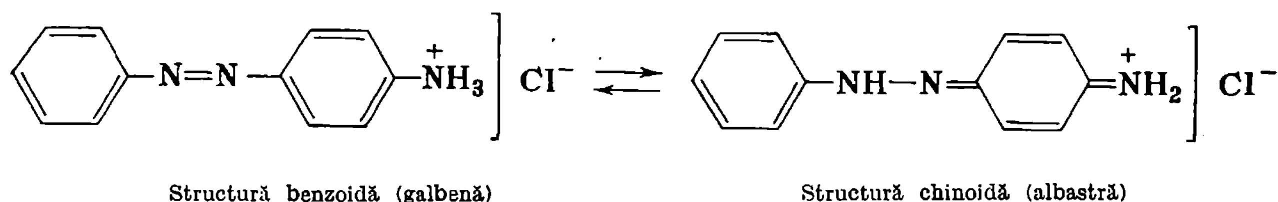
și cuplarea sării de diazoniu rezultate, cu un exces de anilină. Se formează un diazo-amino-derivat, care, prin încălzire cu anilină și cu clorhidrat

de anilină, trece în *p*-aminoazobenzen (se produce o transpoziție intramoleculară) :



Acest colorant este o substanță cristalizată, de culoare galbenă, cu p.t. = 127°C.

Prin tratare cu acid clorhidric, *p*-aminoazobenzenul formează două săruri : la rece, o sare galbenă, iar la cald, o sare albastră. Sării de culoare galbenă i se atribuie o *formă azoidă* (*benzoidă*), iar sării de culoare albastră, o *formă chinoidă*. Aceste săruri se pot transforma cu ușurință una în alta :



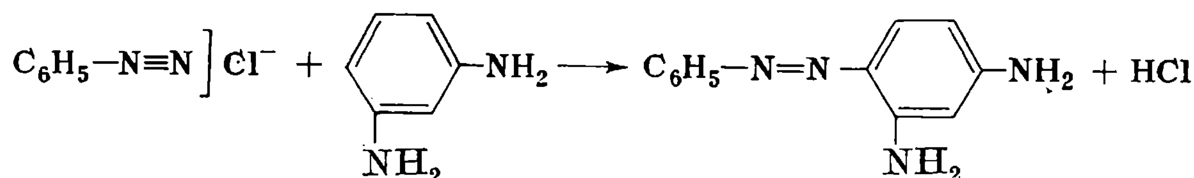
Trecerea formei benzoide în forma chinoidă se face prin deplasarea electronilor π în tot sistemul de duble legături conjugate.

Acest caz de izomerie se numește *cromoizomerie*.

În soluție, aceste forme tautomere sînt în echilibru, care este însă deplasat mai mult spre forma chinoidă (de culoare mai închisă). De aceea, soluțiile mai apoase au o culoare albastră-roșiatică.

Galbenul de anilină este astăzi puțin întrebuințat în vopsitoria textilă, fiind înlocuit cu alți coloranți galbeni. El este folosit însă pentru prepararea altor coloranți.

Crisoidina (*2,4-diaminoazobenzen*) se prepară prin diazotarea anilinei și cuplarea anilinei diazotate cu *m*-fenilendiamină :

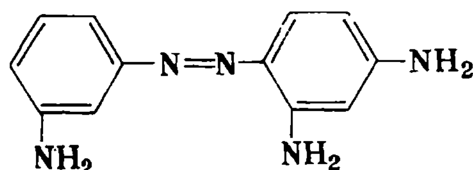


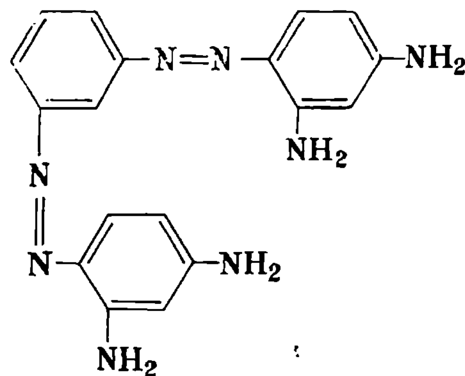
Pentru colorare se folosește clorhidratul (acesta este crisoidina propriu-zisă), o substanță cristalină, de culoare neagră. Soluțiile apoase sînt colorate în galben-portocaliu.

Crisoidina se foloseşte pentru vopsirea bumbacului, mordansat anterior cu tanin, cum şi pentru vopsirea pielii.

Vezuvina, numită şi *brunul Bismarck*, se prepară din *m*-fenilendiamină diazotată şi cuplată cu ea însăşi.

Colorantul este un amestec de două substanţe, (I) şi (II), dintre care predomină substanţa a doua :

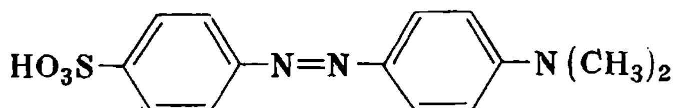




Vezuvina este o pulbere brună-neagră, solubilă în apă, cu care formează o soluţie de culoare cafenie. Este un colorant intens. Ca şi crisoidina, vezuvina este întrebuinţată pentru vopsirea bumbacului (pretratat cu tanin) şi a pielii.

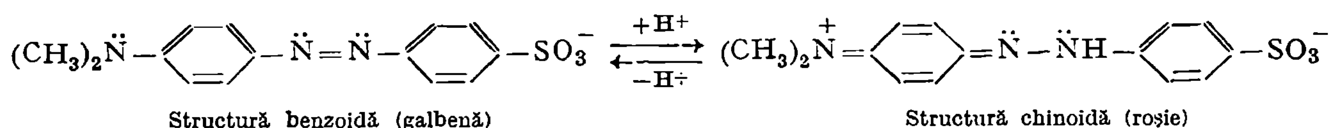
Coloranţi azoici acizi. Ei sînt caracterizaţi mai ales prin grupa $-SO_3H$. Dintre coloranţii din această clasă, cei mai importanţi sînt : metiloranjul, galbenul acid, β-naftoloranjul, ecarlatul de Biebrich.

Metiloranjul, cunoscut şi sub numele de *heliantină* sau *oranj III*, se obţine prin cuplarea acidului diazobenzensulfonic (obţinut prin diazotarea acidului sulfanilic) cu dimetilanilină. Este *acidul p,p'-dimetilaminobenzensulfonic* (respectiv sarea de sodiu a acestui acid) :



Metiloranj

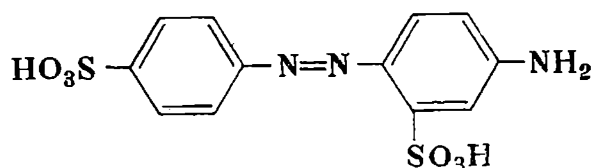
El este folosit drept indicator în chimia analitică, deoarece în soluţie alcalină este galben, iar în soluţie acidă este roşu. În domeniul de virare (pH=3—4,5) are culoarea portocalie. Schimbarea culorii este datorită trecerii dintr-o structură tautomeră în alta :



Structură benzoidă (galbenă) Structură chinoidă (roşie)

Metiloranjul fiind foarte sensibil faţă de acizi, nu este folosit drept colorant textil.

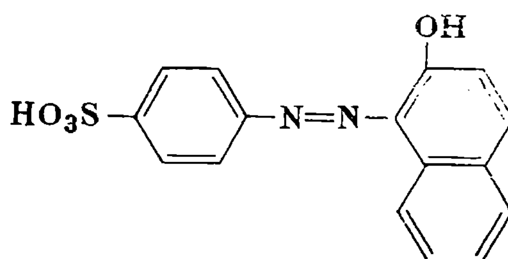
Galbenul acid se obţine prin sulfonarea directă a *p*-aminoazobenzenului (galbenul de anilină) :



Galben acid

Este un colorant galben, mai rezistent decît galbenul de anilină. Se întrebuinţează pentru vopsirea lînii şi ca intermediar pentru prepararea altor coloranţi azoici, cum este ecarlatul de Biebrich.

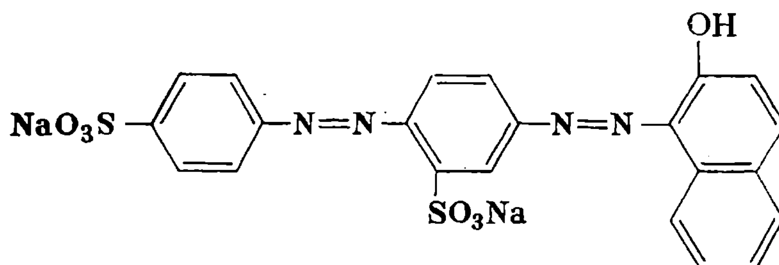
Portocaliul acid (*β-naftoloranj* sau *oranj II*) se prepară prin cuplarea acidului sulfanilic diazotat, cu β-naftol :



Oranj II

Este un colorant portocaliu spre roşu. Intensitatea culorii (faţă de galbenul acid) se datoreşte prezenţei structurii naftalinice în molecula substanţei. Este cel mai utilizat colorant portocaliu pentru fibre animale şi vegetale, fiind rezistent la lumină.

Ecarlatul de Biebrich se obţine prin sulfonarea *p*-aminoazobenzenului (adică formarea galbenului acid), urmată de diazotarea şi cuplarea cu β-naftol :



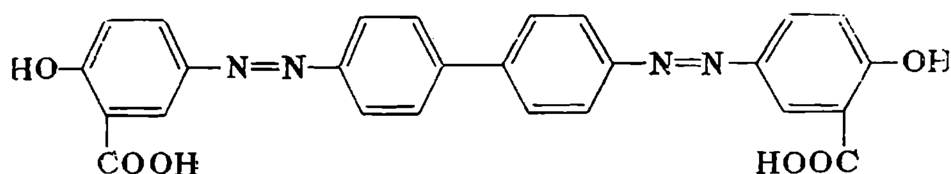
Ecarlat de Biebrich

Este o pulbere brună-roşiatică, solubilă în apă. Soluţiile apoase sînt de culoare roşie-gălbuie. Intensificarea culorii (faţă de galbenul acid) se datoreşte prezenţei unui număr mare de nuclee aromatice în moleculă. Ecarlatul de Biebrich este un colorant pentru lînă.

Coloranţi azoici substantivi (sau *direcţi*). Aceşti coloranţi conţin în moleculă resturi de diamine polinucleare, mai ales de benzidină, care au fost diazotate la ambele grupe $-NH_2$ (*bisdiazotate sau tetrazotate*) şi apoi cuplate cu amine sau fenoli. Din această cauză, molecula coloranţilor azoici substantivi este foarte lungă ; ea poate să fie simetrică sau asimetrică după cum cuplarea se face cu un singur component sau cu doi componenţi diferiţi.

Cei mai importanţi coloranţi din această clasă sînt: crisamina G, roşul de Congo, portocaliul direct R.

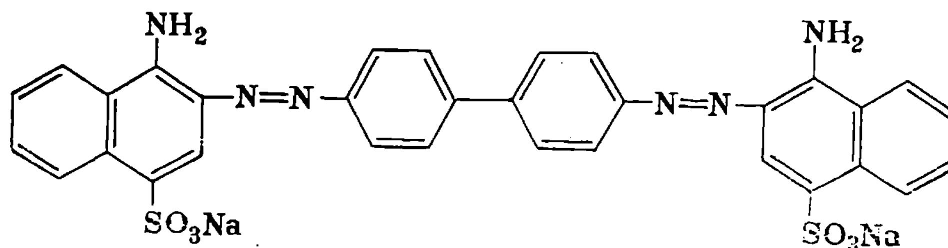
Galbenul direct G (*crisamina G*) se obţine prin bisdiazotarea (dublu diazotarea) benzidinei şi cuplarea ei cu două molecule de acid salicilic :



Galben direct

Este o pulbere brună-gălbuie, greu solubilă în apă, folosită pentru vopsirea lînii şi bumbacului.

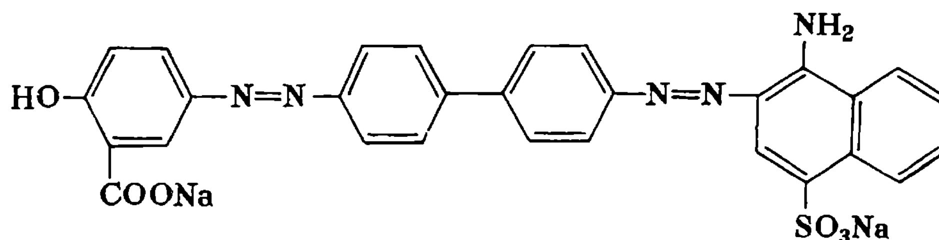
Roşul de Congo se prepară prin bisdiazotarea henzidinei şi cuplarea ei cu acidul naftionic (în mediu alcalin) :



Roşu de Congo

Are slabă rezistenţă faţă de lumină şi acizi. În mediu acid, este pus în libertate acidul, care are culoarea albastră. (Din această cauză roşul de Congo este folosit drept indicator.) Este un colorant pentru bumbac.

Portocaliul direct R (*benzooranj R*) se obţine prin bisdiazotarea benzidinei şi cuplarea ei cu acid salicilic, în mediu alcalin, şi apoi cu acid naftionic :



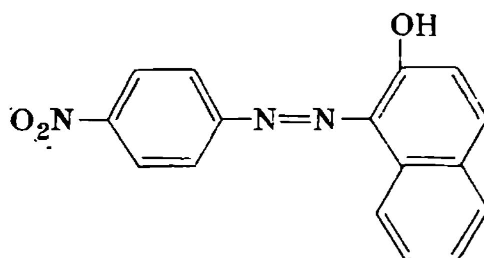
Portocaliu direct R

Nu este solubil în alcool. Este un colorant pentru bumbac şi lînă

Coloranți azoici de developare. Vopsirea cu coloranții de developare este deosebită de celelalte metode de vopsire, și anume fibrele se îmbibă cu soluția componentului de cuplare și după aceea sînt trecute în soluția băii de diazotare; colorantul precipită direct pe fibră.

Deoarece baia componentului de diazotare trebuie să fie răcită cu gheață, acești coloranți sînt numiți uneori și *coloranți de gheață*. De asemenea, li se mai spune și *azotoli*. Ei sînt foarte rezistenți la lumină și la spălare.

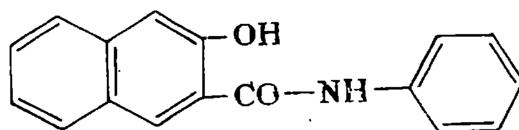
Roșul para, nume prescurtat de la *roșul de p-nitroanilină*, se formează prin îmbibarea firelor de bumbac într-o soluție alcalină de β-naftol. După uscare, ele sînt introduse într-o soluție (răcită cu gheață) de *p*-nitroanilină diazotată ; se formează roșul para. El are următoarea constituție :



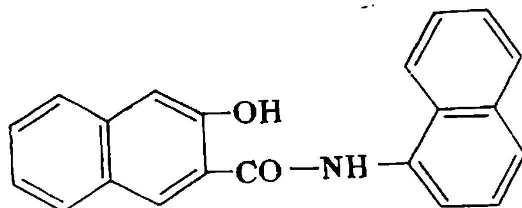
Roșu para

Este un colorant roșu care se poate folosi și ca pigment pentru vopsele cu ulei. Pentru aceasta, el se precipită pe un suport mineral (de exemplu sulfat de bariu).

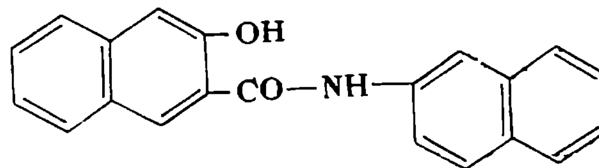
Drept component de cuplare se folosește mult anilida acidului 2-hidroxi-3-naftoic (*naftolul AS*), sau alți derivați ai acestuia, cum sînt, de exemplu, α- și β-naftalidele :



Naftol AS



Naftol AS—BO



Naftol AS—SW

Drept component de diazotare se folosesc de cele mai multe ori baze gata fabricate, cum sînt : *o*-cloranilina, *p*- sau *m*-nitroanilina, *p*-aminoazobenzenul, 5-clor-*o*-toluidina, 6-clor-2-toluidina, α-naftilamina, *o*-dianisidina etc.

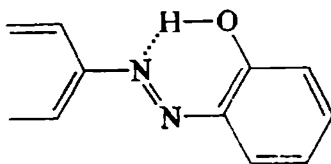
Prin cuplarea diferiților naftoli cu varietatea de componenți de diazotare se obține un număr mare de coloranți de developare de toate nuanțele (afară de verde și cafeniu).

Coloranți azoici de mordanți. Cei mai importanți coloranți azoici din această clasă conțin în moleculă fie o grupă de acid salicilic, fie o grupă —OH, $-NH_2$ sau —COOH în poziția *orto* față de grupa —N=N—. Acești coloranți pot forma combinații metalice complexe foarte stabile și greu solubile. Procesul se numește în industrie *mordansare*.

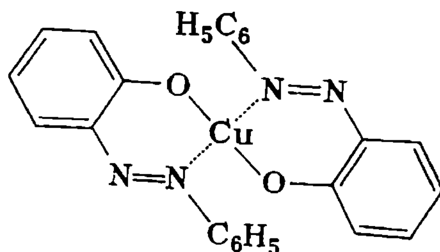
Îndeosebi coloranții azoici derivați de la *o*-amino-fenoli își intensifică nuanțele prin tratarea ulterioară cu bicromat de potasiu, a fibrelor vopsite. Procesul, numit *cromare*, constă în oxidarea parțială a colorantului de către bicromat, care astfel se reduce la $Cr(OH)_3$; acesta formează cu colorantul oxidat *lacurile de crom*, mult utilizate în cazul lînii.

Uneori, în loc de săruri de crom se folosesc săruri de cupru, mai ales în cazul coloranților derivați de la acidul salicilic. Această mordansare se numește *cuprare*. Ea se aplică mult în cazul bumbacului. Procesul se explică în modul următor :

Derivații *o*-hidroxi-azoici conțin în moleculă o legătură de hidrogen internă :

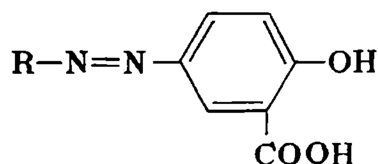


Formarea compușilor metalici se produce prin înlocuirea atomului de hidrogen fenolic cu un atom de metal și contribuția unei perechi de electroni neparticipanți ai unui atom de azot. De exemplu, în cazul cuprului, la formarea complexului participă două molecule de colorant :

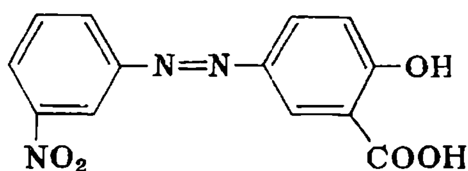


Derivații azo-salicilici formează complecșii metalici la grupa salicilică (fără participarea grupei cromofore —N=N—, deci fără contribuția unei perechi de electroni neparticipanți de la atomul de azot, ca în cazul derivaților *o*-hidroxi-azoici).

Formula generală a unui colorant derivat de la acidul salicilic este :

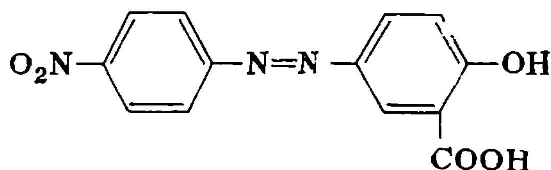


Cînd R este un rest de *m*-nitroanilină se obţine *galbenul de crom*[1]) :



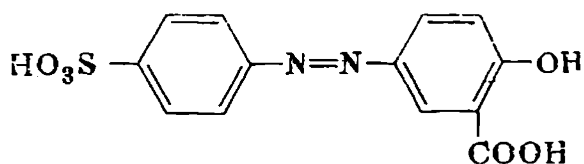
Galben de crom (galben de alizarină)

Cînd cuplarea se face cu *p*-nitroanilină, se obţine *portocaliul acid cromatabil* :



Portocaliu acid cromatabil

Cînd cuplarea se face cu acid *p*-anilisulfonic se obţine *galbenul acid cromatabil* :



Galben acid cromatabil

Dacă cuplarea se face între 1,5-dihidroxinaftalină şi acidul *o*-amino-fenol-*p*-sulfonic se obţine un colorant negru (*negru diamant PV*), cu calităţi superioare de frumuseţe şi rezistenţă la lumină.

---

[1]) Acesta nu trebuie confundat cu pigmentul mineral „galben de crom", care este $PbCrO_4$.

COLORANŢI ANTRACHINONICI

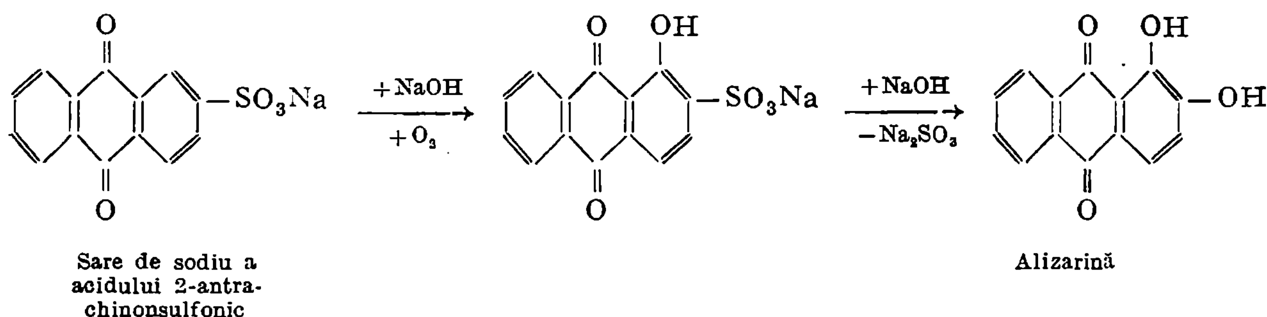
Clasa coloranţilor antrachinonici cuprind coloranţi de mordanţi, coloranţi de cadă, coloranţi acizi şi coloranţi pentru fibre artificiale şi sintetice.

Coloranţi hidroxi-antrachinonici de mordanţi. Unele dintre cele mai importante substanţe din industria coloranţilor sînt antrachinona cu derivaţii ei, îndeosebi hidroxi-antrachinonele.

Alizarina, adică *1,2-dihidroxiantrachinona*, se găseşte în natură sub formă de glicozide, în rădăcinele de garanţă (roibă), din care s-a extras multă vreme (pînă la prepararea ei pe cale de sinteză).

Sinteza alizarinei a fost realizată, în 1868, de către *C. Graebe* şi *K. Liebermann*, care au supus antrachinona unei bromurări şi apoi unei topiri alcaline. Este prima sinteză a unui colorant.

Sinteza industrială a alizarinei constă în topirea alcalină a acidului 2-antrachinonsulfonic, respectiv a sării sale de sodiu, în prezenţă de oxidanţi, cum este cloratul de potasiu sau azotatul de potasiu :



Sare de sodiu a acidului 2-antrachinonsulfonic

Alizarină

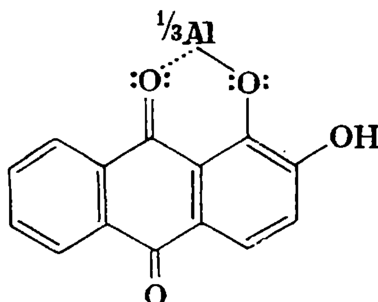
Prepararea alizarinei a deschis calea unui lung şir de sinteze, care au făcut posibilă înlocuirea multor substanţe naturale cu produse de sinteză.

Alizarina este o substanţă care cristalizează, din alcool sau prin sublimare, în ace portocalii; se topeşte la 290°C. În apă este aproape insolubilă; se dizolvă, însă, uşor în soluţii diluate de hidroxizi alcalini.

Alizarina este un colorant tipic de mordant.

Pentru vopsire, fibra se impregnează întîi în ulei de roşu turcesc, iar după uscare se introduc într-o baie de sulfat sau acetat de aluminiu. Prin combinarea hidroxidului de aluminiu cu acidul ricinoleic rezultă săruri de sodiu sau de potasiu — solubile — care sînt trecute apoi în săruri de calciu — insolubile. Fibra astfel mordansată este fiartă cu alizarina

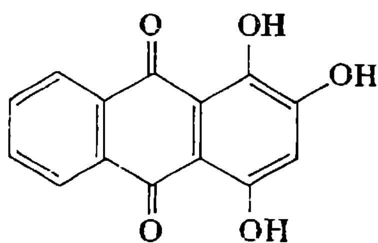
fin divizată cînd rezultă un lac colorat de culoare vie, a cărei structură este probabil :



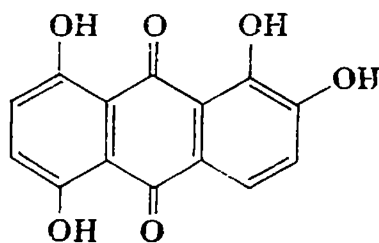
Cu mordanți de aluminiu se obțin colorații roșii închise. Uneori se folosesc mordanți de fier, cînd se obțin coloranți negru-violete, sau mordanți de crom, cînd se obțin colorații violet-brune.

Cu alizarină se vopsesc mai ales fibre de bumbac, de asemenea lînă și mătase. Culorile obținute sînt foarte rezistente.

În afară de alizarină se cunosc și alte polihidroxi-antrachinone care au proprietăți tinctoriale, ca de exemplu, *purpurina* (1,2,4-trihidroxiantrachinona), care rezultă prin oxidarea, cu bioxid de mangan, a alizarinei sau chinizarinei (1,4-dihidroxiantrachinona.) În general, polihidroxi-antrachinonele se obțin din hidroxi-antrachinone simple, prin oxidare cu acid sulfuric fumans, în prezență de acid boric. Așa se obține, de exemplu *alizarin-bordeaux* (1,2,5,8-tetrahidroxiantrachinona).

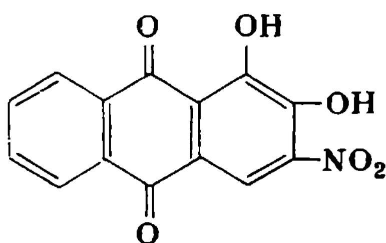


Purpurină

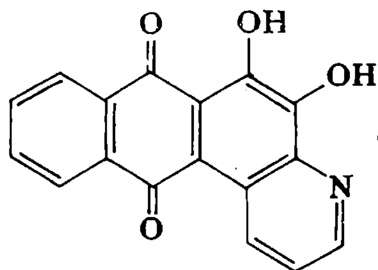


Alizarin-bordeaux

Prin nitrarea alizarinei cu acid azotic se obține 3-nitroalizarina, un colorant cunoscut sub numele de *alizarin-oranj*. Acesta, cu mordanții de aluminiu, formează colorații portocalii, iar cu mordanți de crom, colorații roșii-brune. Prin reducerea alizarin-oranjului se obține 3-*aminoalizarina*, folosită la fabricarea colorantului *albastru de alizarină*, un foarte important colorant de mordanți.



Alizarin-oranj



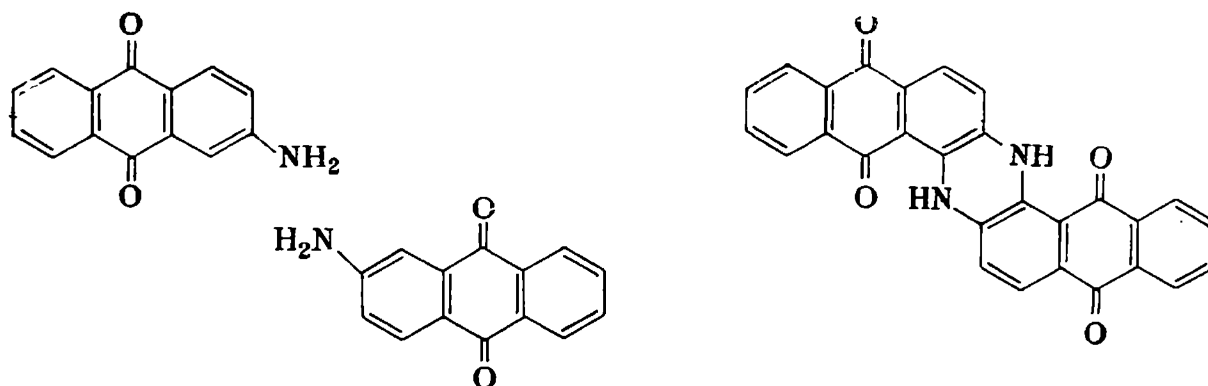
Albastru de alizarină

În practică, amino-antrachinonele se obţin prin tratarea cu amoniac, sub presiune, la circa 200°C, a halogen-antrachinonelor sau a acizilor antrachinon-sulfonici. În modul acesta se pot trece şi hidroxi-antrachinone în amino-antrachinonele respective. (Ca agent de condensare se foloseşte acidul boric.)

Amino-antrachinonele sînt importante produse intermediare pentru fabricarea coloranţilor indantrenici.

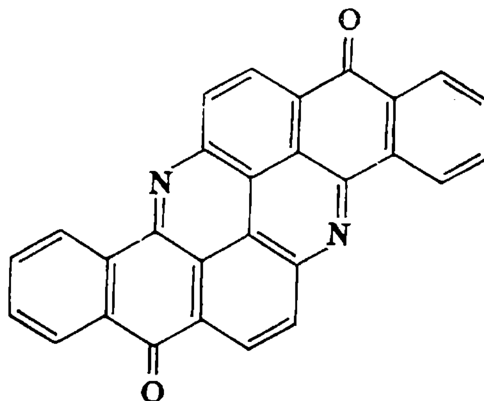
Coloranţi antrachinonici de cadă. După cum s-a arătat, alizarina, ca şi derivaţii ei, sînt coloranţi tipici de mordanţi. Există însă o serie de derivaţi antrachinonici care sînt reprezentanţi importanţi ai coloranţilor de cadă. Aceştia sînt substanţe colorante insolubile, care însă, prin reducere în mediu alcalin, devin solubile, formă sub care se folosesc. (Prin reducere, grupele >C=O trec în grupe →C—OH fenolice, care pot forma săruri cu hidroxizii alcalini; aceste săruri ale hidroxi-derivaţilor se fixează pe fibră.)

Albastrul indantren RS (*Indantrenul*) este primul colorant fabricat din această serie. El se fabrică prin topirea 2-aminoantrachinonei cu hidroxid de potasiu, cu adaos de azotat de potasiu, la circa 250°C :



Indantren

Dacă topirea se efectuează la temperatură mai ridicată, 300—350°C, în prezenţă de agenţi de condensare acizi ($SbCl_5$,$AlCl_3$ etc.) rezultă *galbenul de indantren G* (*flavantren*). Procedeul nou pentru obţinerea galbenului de indantren foloseşte, însă, 1-clor-2-aminoantrachinonă ca materie primă :

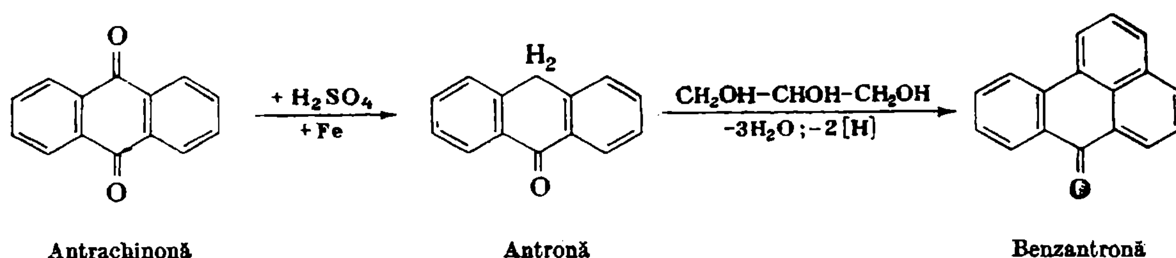


Flavantren

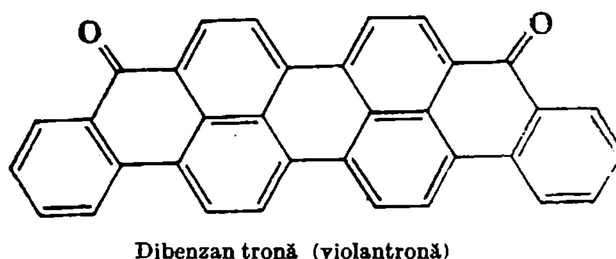
Coloranții indantrenici au o foarte bună rezistență la lumină, la spălare etc. Pot fi atacați numai de clor și hipocloriți. Acest neajuns se poate înlătura dacă în molecula colorantului se introduc atomi de halogeni; derivații halogenați ai albastrului indantren au o bună rezistență față de halogeni și agenți de oxidare.

Clasa coloranților indantrenici este vastă și acoperă o gamă largă de culori și nuanțe. Se folosesc mai mult pentru vopsirea bumbacului și mai puțin pentru mătase și lînă.

Benzantrona este un alt reprezentant al coloranților antrachinonici. În industrie se obține prin reducerea antrachinonei cu pulbere de fier și acid sulfuric; antrona rezultată se condensează cu glicerină (în prezența acidului sulfuric):



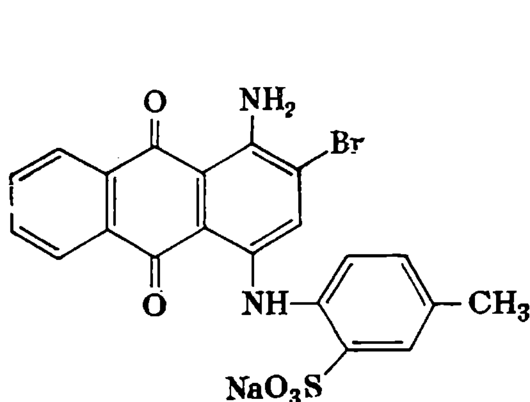
Benzantrona este o substanță cristalină de culoare galbenă. Ea nu este un colorant de cadă, dar prin topire alcalină, sub dehidrogenare, trece într-un dimer, *dibenzantrona* sau *violantrona*, de la care derivă o serie de coloranți de cadă, folosiți în special pentru vopsirea bumbacului:



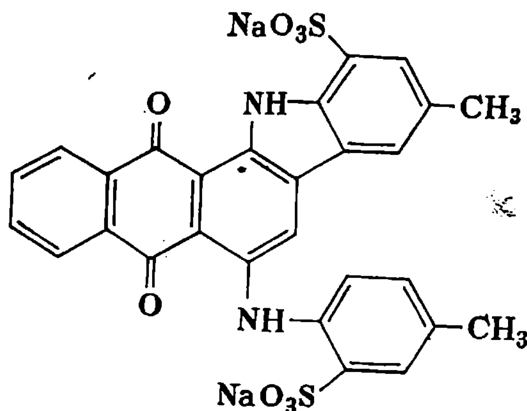
Dibenzantronă (violantronă)

Coloranți antrachinonici acizi. Cei mai importanți coloranți antrachinonici acizi pentru lînă sînt derivați ai 1,4 și 1,5-diaminoantrachinonelor. Astfel, prin sulfonarea directă a 1,4-diaminoantrachinonei se obține *violetul de alizarină direct EFF*, care este alcătuit în special din acidul 1,4-diaminoantrachinon-2,6-disulfonic. O serie importantă de coloranți antrachinonici acizi derivă și de la 1-amino-2,4-dibromantrachinona, ca de exemplu *albastru de alizarină rezistent B*. Un reprezentant important

din seria 1,5-diaminoantrachinonei este *verdele de alizarin-cianină G*:



Albastru de alizarină pur B

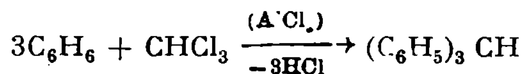


Verde de alizarin-cianină G

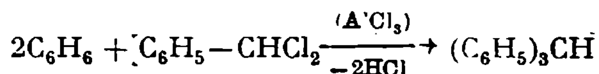
Coloranţi antrachinonici pentru fibre artificiale şi sintetice. Pentru vopsirea acetatului de celuloză se folosesc unii derivaţi ai aminoantrachinonei, ca de exemplu *rozul celiton rezistent F3B*, care este 1,4-diamino-2-metoxiantrachinona. Tot din aceeaşi clasă fac parte şi unii coloranţi utilizaţi pentru fibrele polimidice.

COLORANŢI DIN CLASA TRIFENILMETANULUI

Trifenilmetanul (*tritanul*), $(C_6H_5)_3CH$, este o hidrocarbură de la care derivă o clasă importantă de coloranţi. El se obţine fie din benzen cu cloroform sau clorură de benziliden (reacţie Friedel-Crafts):

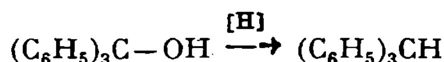


$$3C_6H_6 + CHCl_3 \xrightarrow[-3HCl]{(AlCl_3)} (C_6H_5)_3CH$$



$$2C_6H_6 + C_6H_5-CHCl_2 \xrightarrow[-2HCl]{(AlCl_3)} (C_6H_5)_3CH$$

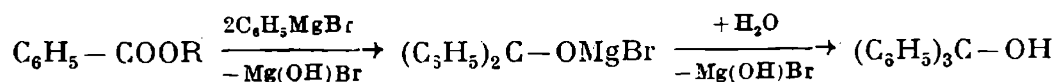
fie din trifenilcarbinol, $(C_6H_5)_3C-OH$, prin reducere (cu zinc şi acid acetic):



$$(C_6H_5)_3C-OH \xrightarrow{[H]} (C_6H_5)_3CH$$

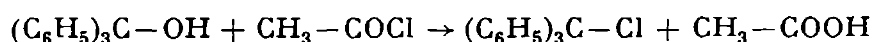
Trifenilmetanul este o substanţă cristalină şi incoloră, cu p.t. 93°C. Atomul de hidrogen legat de atomul de carbon terţiar poate fi oxidat cu uşurinţă şi rezultă trifenilcarbinol.

Trifenilcarbinolul, $(C_6H_5)_3C-OH$, care se prepară de obicei din benzoat de etil și bromură de fenilmagneziu, în soluție eterică (reacție Grignard):



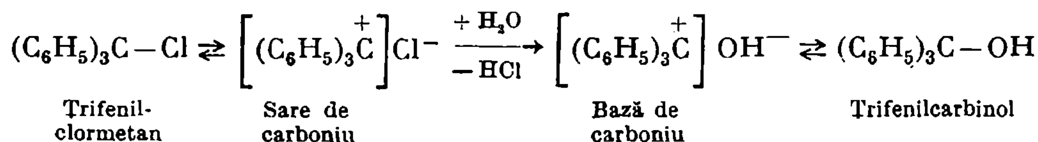
$$C_6H_5-COOR \xrightarrow[-Mg(OH)Br]{2C_6H_5MgBr} (C_6H_5)_2C-OMgBr \xrightarrow[-Mg(OH)Br]{+H_2O} (C_6H_5)_3C-OH$$

deși conține în moleculă o grupă $-OH$, nu are caracter de alcool terțiar. Astfel, această grupă nu este esterificată prin tratare cu cloruri sau anhidride acide. Prin tratare cu clorură de acetil rezultă trifenilclormetan:



$$(C_6H_5)_3C-OH + CH_3-COCl \rightarrow (C_6H_5)_3C-Cl + CH_3-COOH$$

Trifenilclormetanul sau *clorura de trițil*, $(C_6H_5)_3CCl$, are reactivitate asemănătoare clorurilor acide. În apă caldă hidrolizează cu formarea unei săruri de carboniu, nestabile, care precipită sub forma unei baze carbinolice, nedisociate:



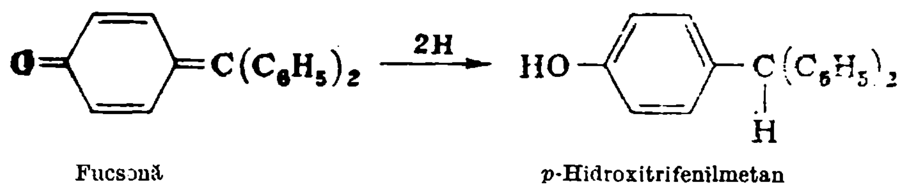
$$(C_6H_5)_3C-Cl \rightleftarrows \left[(C_6H_5)_3\overset{+}{C}\right]Cl^- \xrightarrow[-HCl]{+H_2O} \left[(C_6H_5)_3\overset{+}{C}\right]OH^- \rightleftarrows (C_6H_5)_3C-OH$$

Trifenilclormetan — Sare de carboniu — Bază de carboniu — Trifenilcarbinol

Trifenilcarbinolul și trifenilclormetanul sînt substanțe cristaline și incolore. Derivații lor care conțin în pozițiile *para* ale nucleelor benzenice cel puțin două grupe amino sau hidroxil ca auxocromi, sînt compuși de bază din clasa coloranților trifenilmetanici.

Se deosebesc coloranți trifenilmetanici *acizi* și *bazici*. Ei derivă de la *fucsonă*, respectiv de la o *sare de fucsonimoniu*.

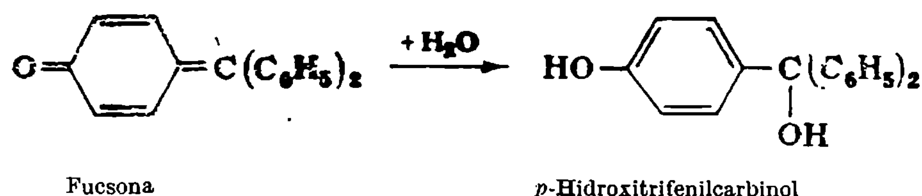
Fucsona este *difenilchinometanul* [1]), o substanță cristalizată în tablete galbene-brune. Prin reducere (cu zinc și acid acetic) trece în *p*-hidroxitrifenilmetan:



Fucsonă — *p*-Hidroxitrifenilmetan

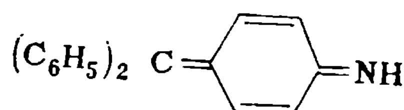
[1]) Chinometanul poate fi considerat rezultat din *p*-benzochinonă, prin înlocuirea unui atom de oxigen cu o grupă $>CH_2$. El nu există în realitate.

iar prin încălzire cu hidroxizi alcalini trece în *p*-hidroxitrifenilcarbinol:

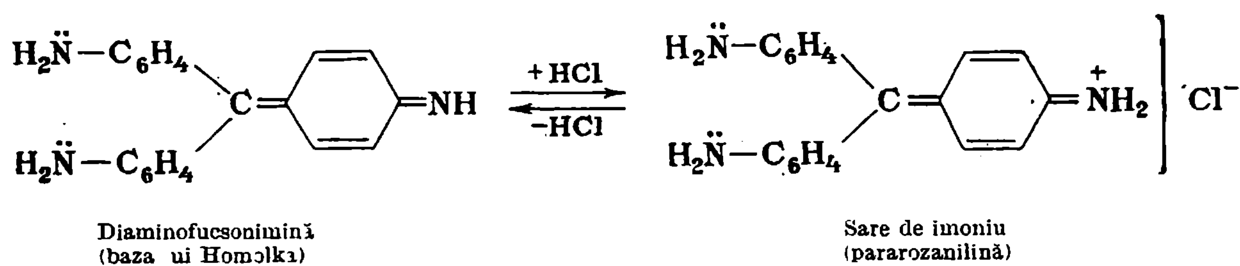


Atît *p*-hidroxitrifenilmetanul cît și *p*-hidroxitrifenilcarbinolul sînt substanțe incolore.

Tot incoloră este și fucsonimina:



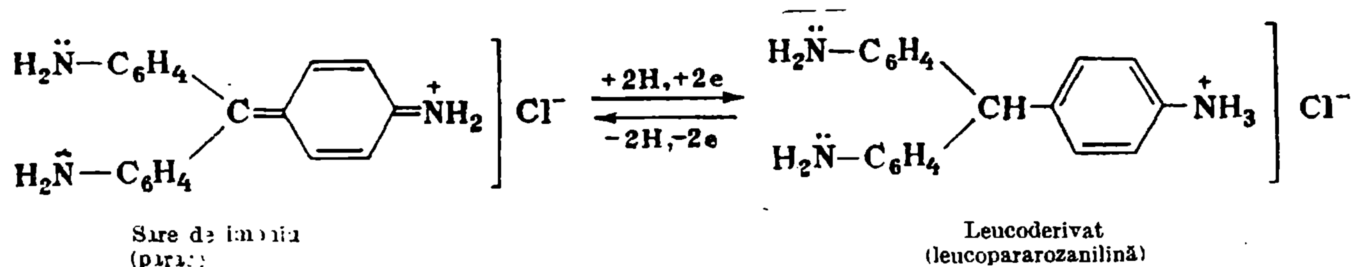
(obținută sub formă de dimer). Amino-derivații ei sînt produse importante în industria coloranților. Astfel, de exemplu, prin tratarea diaminofucsoniminei (*baza lui Homolka*) cu acizi se obține *o sare de imoniu* (anume pararozanilina), care este colorată (respectiv are un cation colorat):



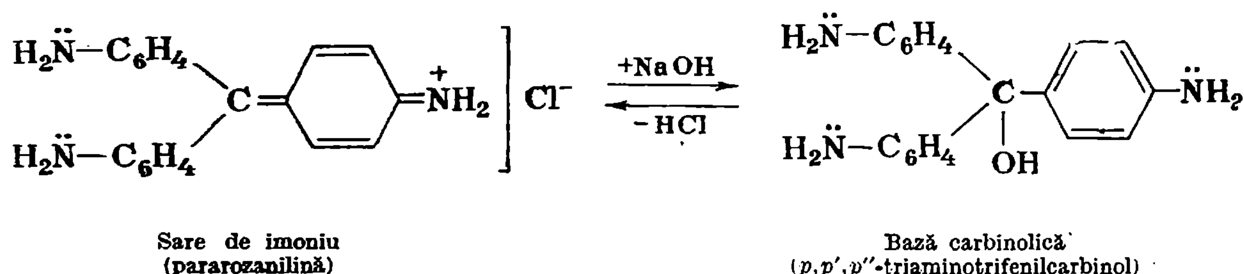
Reacția este reversibilă; în anumite condiții, la tratare cu hidroxizi alcalini se elimină o moleculă de acid clorhidric și se reface fucsonimina.

Culoarea sărurilor de imoniu se datorește atît prezenței în moleculă a celor două grupe auxocrome $-NH_2$, cît și stării ionizate a moleculei. Sărurile de imoniu sînt *săruri colorante*.

Prin reducerea sărurilor de imoniu se obțin derivați ai trifenilmetanului, care sînt incolori (*leucoderivați*):



Prin tratarea cu hidroxizi alcalini a sărurilor de imoniu se obțin derivați ai trifenilcarbinolului — *baze carbinolice*—, care sînt incolore :

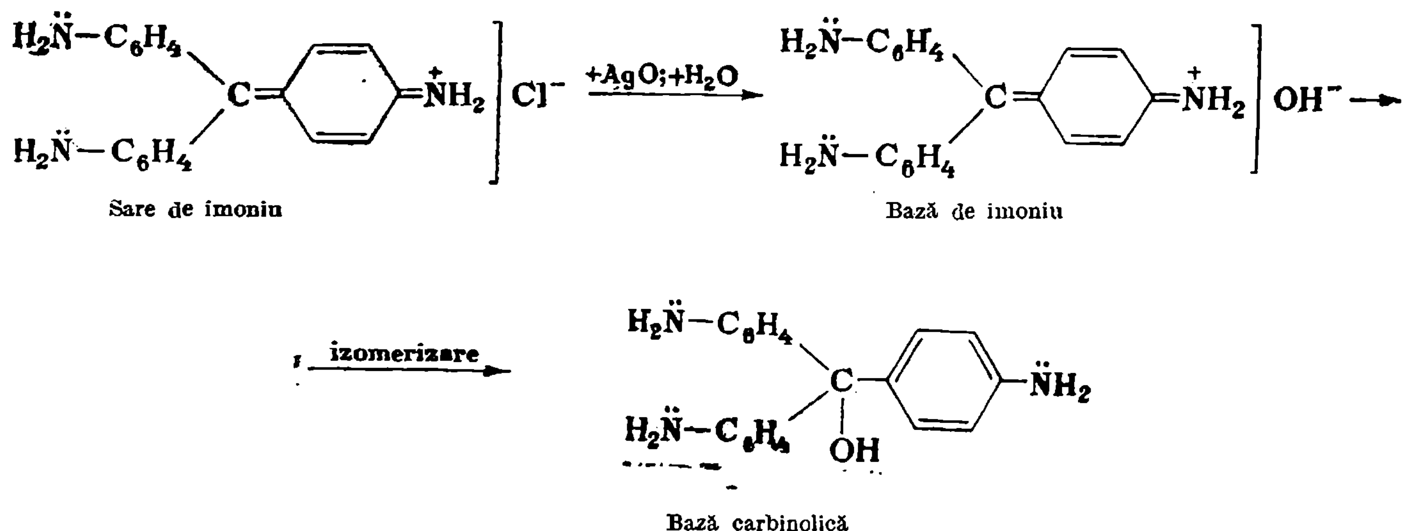


Sare de imoniu (pararozanilină)

Bază carbinolică (p,p',p''-triaminotrifenilcarbinol)

Reacția este reversibilă; prin tratarea bazei carbinolice cu acizi se reface sarea de imoniu.

Bazele carbinolice pot fi obținute din sare de imoniu și prin tratare cu oxid umed de argint (AgOH); în acest caz se formează intermediar o bază de imoniu. (Baza de imoniu este o bază hidroxilică reală, spre deosebire de bazele carbonilice care sînt pseudobaze, cu grupa —OH legată covalent de un atom de carbon):



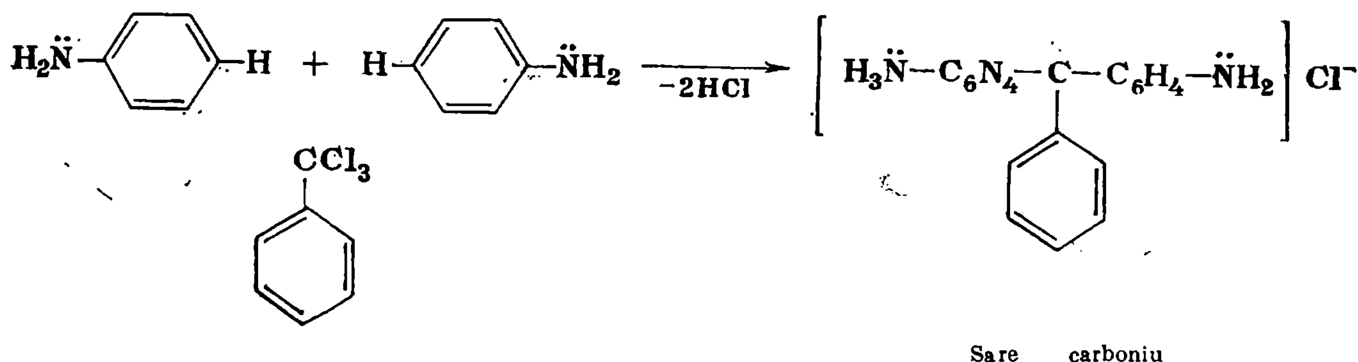
Sare de imoniu

Bază de imoniu

Bază carbinolică

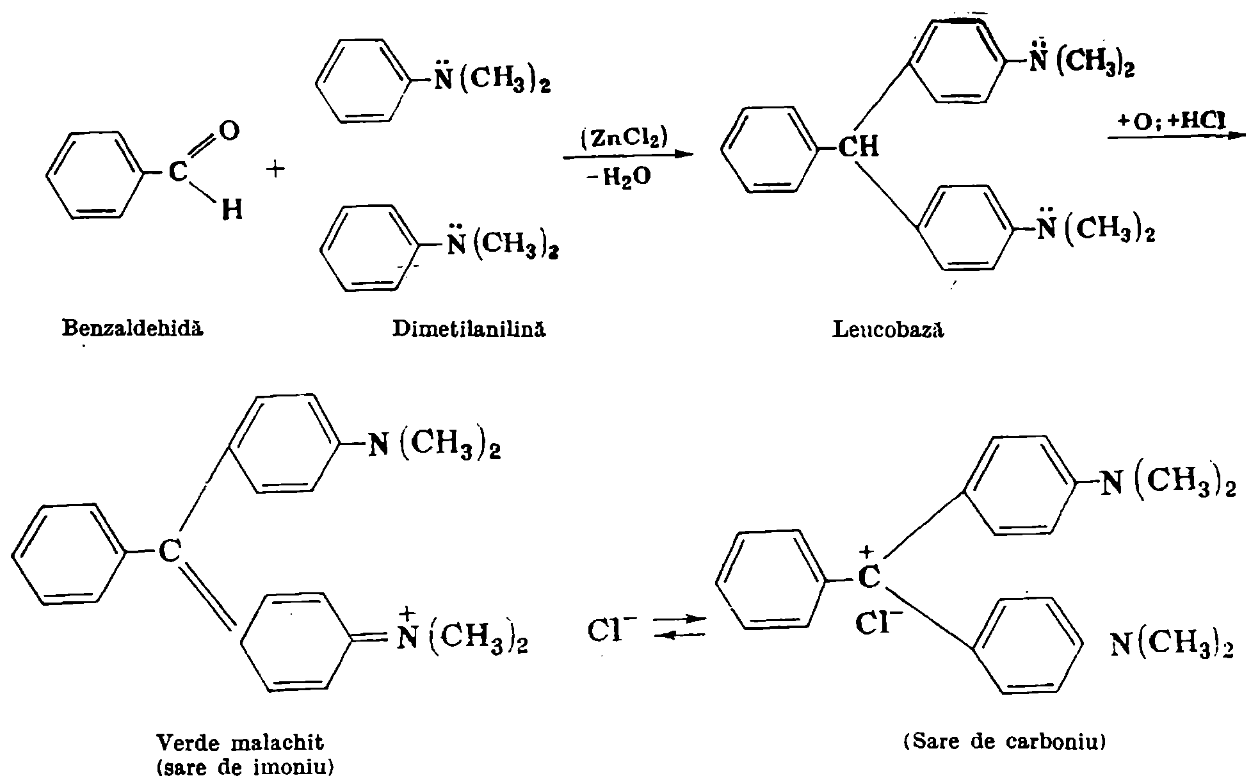
Coloranții trifenilmetanici bazici derivă de la o sare de fucsonimoniu, prin introducerea de grupe NH_2, NHR sau NR_3. Ca reprezentanți ai clasei se menționează următorii coloranți :

Violetul lui Doebner, care este cel mai simplu colorant trifenilmetanic bazic, se poate obține din reacția între 1 mol feniltriclormetan și 2 mol anilină :



Sare carboniu

Verdele malachit, cel mai important colorant din această clasă se obține prin condensarea între 1 mol benzaldehidă cu 2 mol dimetilanilină, în prezență de acid clorhidric sau clorură de zinc. Întîi se formează leucobaza verdelui malachit, care, prin oxidare (cu bioxid de plumb, în soluție de acid clorhidric), trece în colorant :

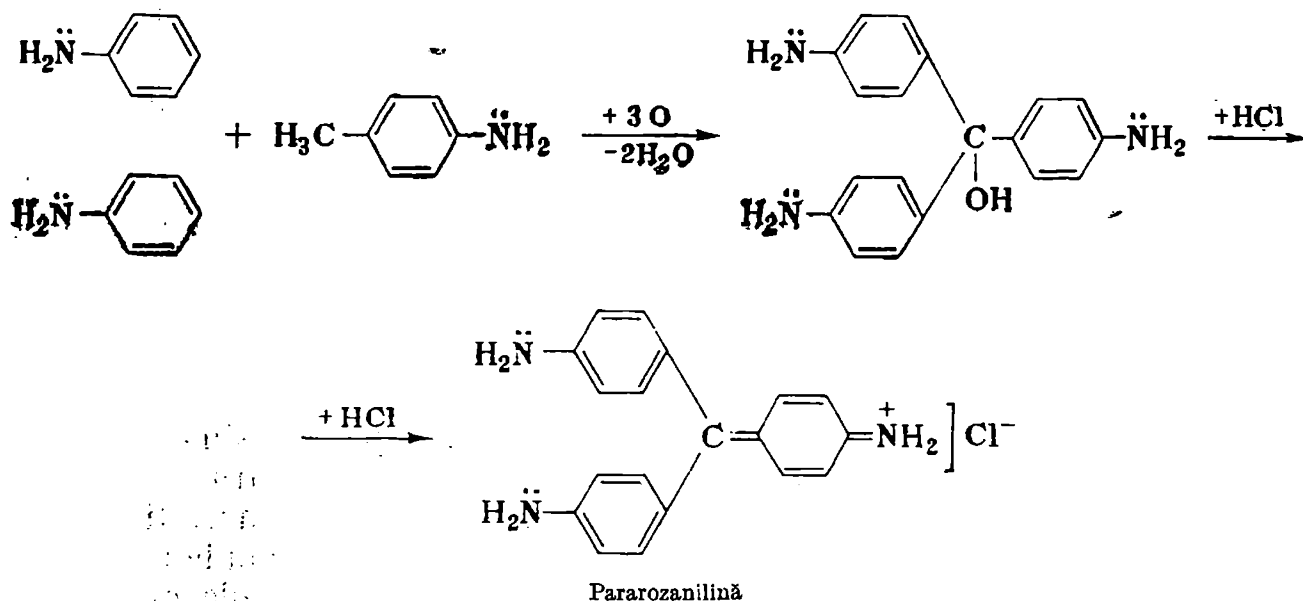


Verde malachit
(sare de imoniu)

(Sare de carboniu)

Verdele malachit, sub formă de oxalat sau ca sare dublă cu clorură de zinc, se întrebuințează pentru colorarea bumbacului mordansat cu tanin și la colorarea mătăsii sau lînii ; formează o colorație verde închisă, care nu este însă rezistentă.

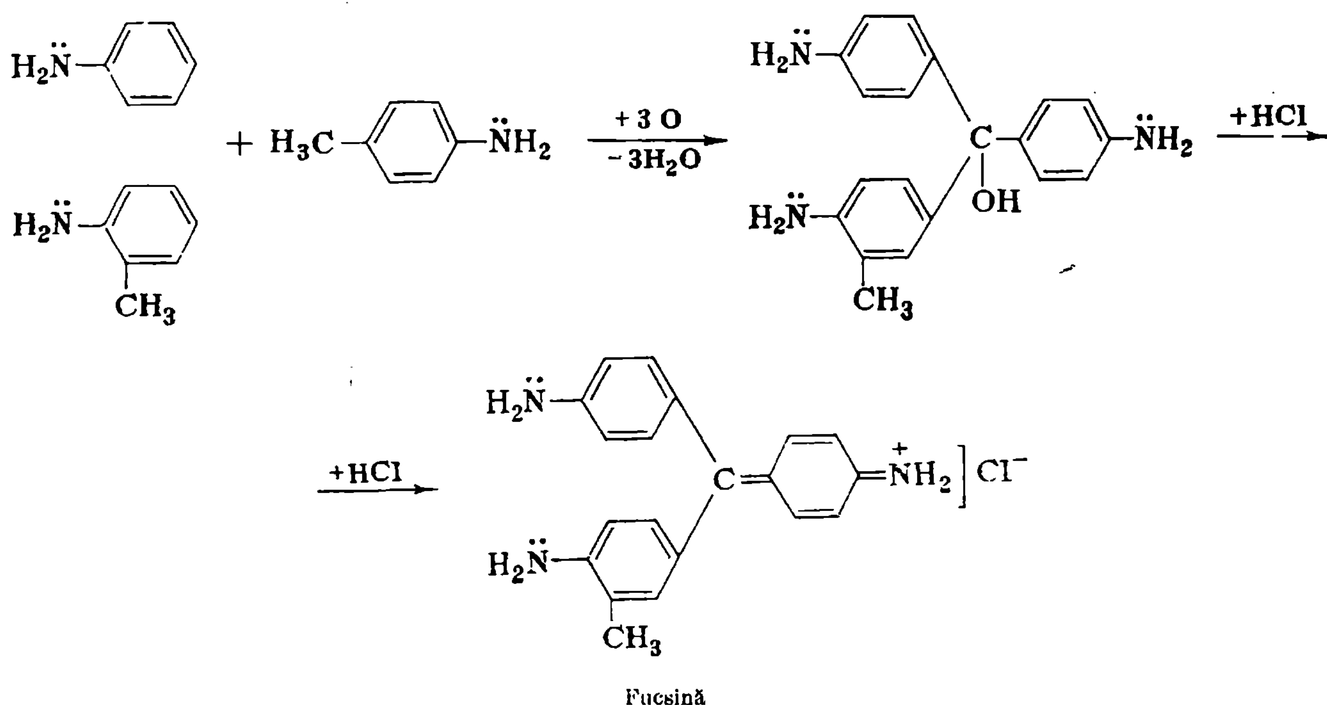
Parafucsina sau *pararozanilina*, o sare de diaminofucsonimină, se prepară industrial prin oxidarea unui amestec de 1 mol *p*-toluidină şi 2 mol anilină :



Pararozanilină

Pararozanilina formează cristale roşii cu luciu verzui, care se dizolvă în apă şi alcool, cu o coloraţie roşie. Este folosită pentru vopsirea în roşu a lînii şi mătăsii, cum şi a bumbacului mordansat cu tanin. Coloraţia nu este rezistentă la lumină.

Fucsina sau *rozanilina* este un derivat metilat al pararozanilinei. Ea se prepară prin oxidarea unui amestec echimolecular de anilină, *p*-toluidină şi *o*-toluidină :



Fucsină

La prepararea fucsinei, ca şi a parafucsinei se mai adaugă acid mineral (1 mol) pentru formarea sării, adică a colorantului.

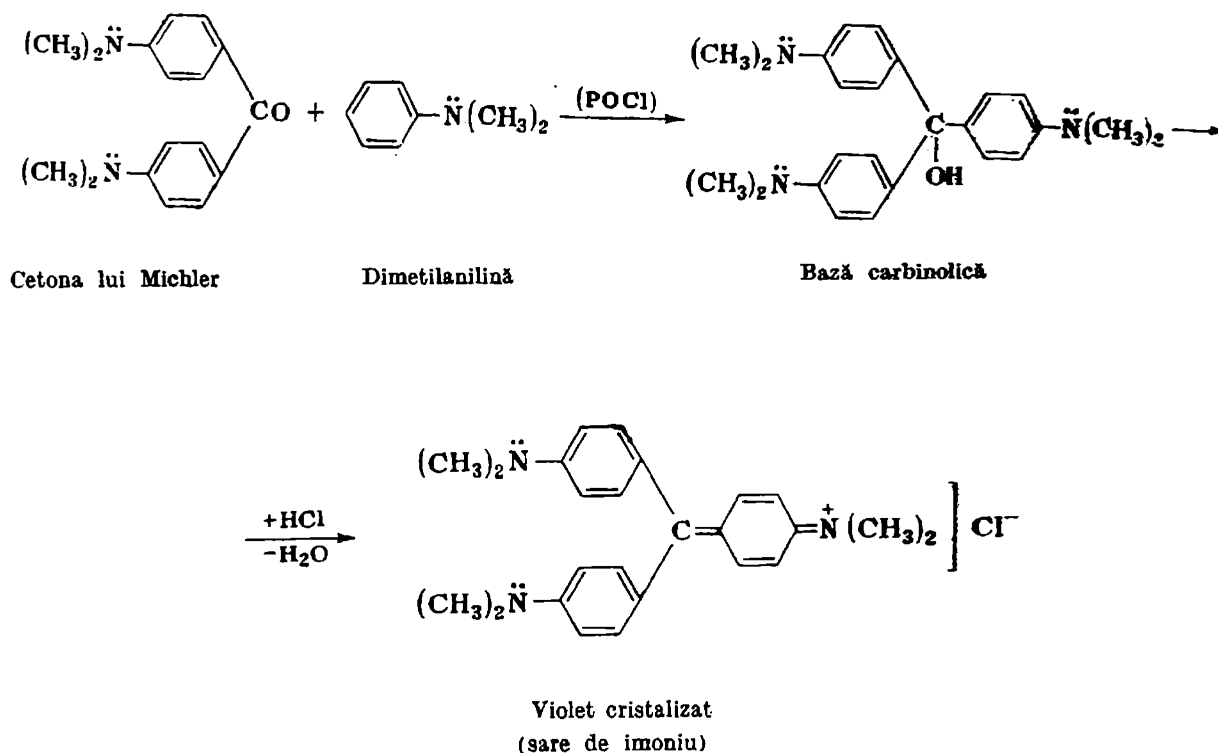
Molecula fuscinei, ca şi aceea a parafucsinei, conţinînd trei grupe amino, numărul de structuri limită datorită celui de al treilea nucleu benzenic este mai mare.

Fucsina are aceleaşi proprietăţi şi aceleaşi întrebuinţări ca şi parafucsina. Soluţia de fucsină decolorată cu bioxid de sulf (acidul fucsinsulfonic) este *reactivul Schiff* folosit la identificarea aldehidelor.

Mecanismul reacţiei de culoare pe care acidul fursinsulfonic o dă cu aldehide este complicat şi nu a fost încă lămurit complet.

Prin alchilarea fucsinelor la azot, culoarea se închide trecînd de la roşu la violet. Cei mai importanţi derivaţi N-alchilaţi ai pararozanilinei sînt violetul cristalizat şi violetul-metil.

Violetul cristalizat (*cristal-violet*) este hexametilparafucsina. El se prepară din dimetilanilină şi fosgen, în prezenţă de oxiclorură de fosfor. În prima etapă, din dimetilanilină şi fosgen rezultă tetrametildiaminobenzofenona, numită *cetona lui Michler*. Aceasta, prin condensare cu dimetilanilina, în prezenţa oxiclorurii de fosfor, formează violetul cristalizat (trecînd prin etapa de bază carbinolică) :

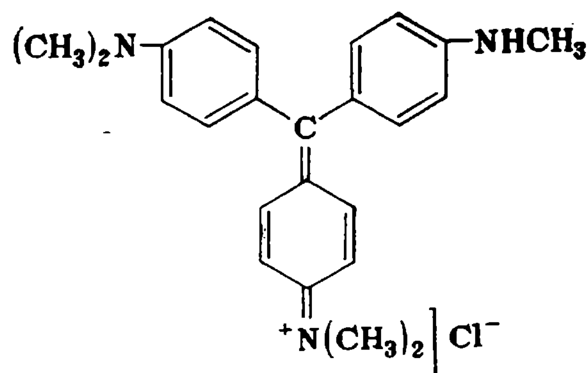


Violet cristalizat
(sare de imoniu)

Şi în cazul violetului cristalizat se pot formula mai mult structuri limită.

Violetul cristalizat este un colorant de culoare violetă-albăstruie; cristalizează în cristale cu luciu metalic. Este folosit pentru lînă, bumbac mordansant şi pentru prepararea cernelurilor.

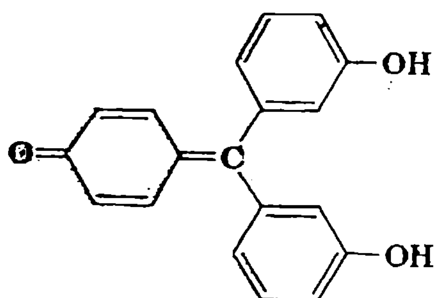
Violetul-metil (*metil-violetul*) este N-pentametilparafucsina:



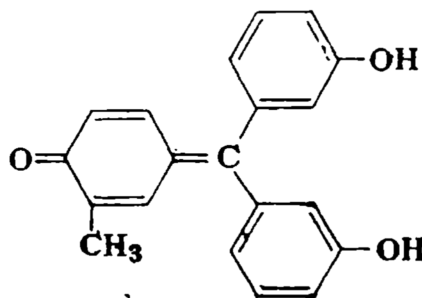
Violet-metil

Este o substanţă cristalină, solubilă în apă, cu coloraţie violetă. Vopseşte lîna, mătasea şi bumbacul taninat; culorile nu au însă rezistenţă la spălare. De aceea violetul-metil se foloseşte mai mult pentru cerneluri de copiat.

Coloranţii trifenilmetanici acizi sînt derivaţi ai fucsonei conţinînd grupe —OH în poziţiile *para* ale nucleelor benzenice. Ei au importanţă tehnică foarte redusă. Ca reprezentanţi ai acestei clase se menţionează *aurina* şi *acidul rozolic*.



Aurină



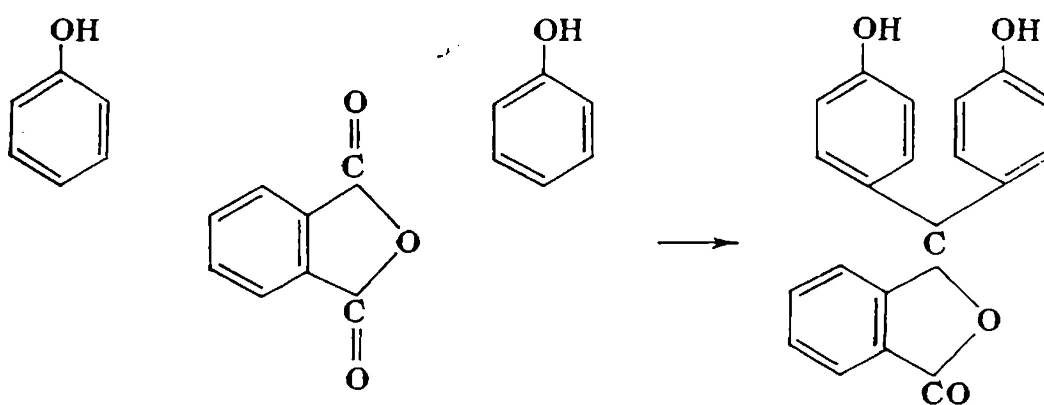
Acid rozolic

Aurina se obţine prin încălzirea fenolului cu acid oxalic, în prezenţa acidului sulfuric. Este o substanţă de culoare gălbenă-brună; cu hidroxizii alcalini dă o coloraţie roşie, din care cauză poate fi utilizată drept indicator în chimia anlitică.

Acidul rozalic este un derivat metilat al aurinei, care se obţine prin topirea fenolului cu *o*- şi *p*-cresoli. Este o substanţă galbenă, insolubilă în apă şi solubilă în alcool şi acizi, dînd soluţii galbene; în soluţie alcalină dă o coloraţie violetă. Foloseşte drept indicator în chimia analitică.

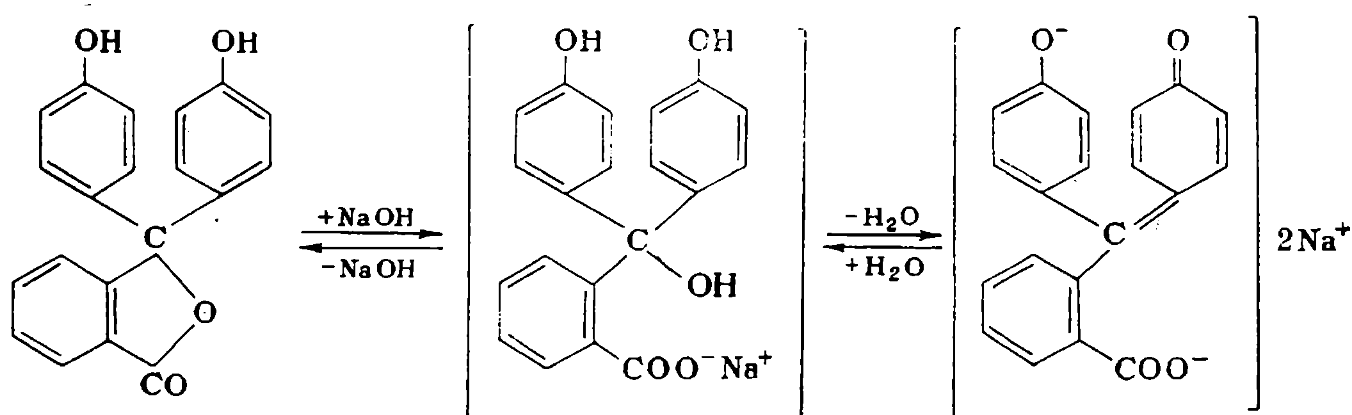
Ftaleinele sînt o clasă de coloranți în legătură genetică cu coloranții trifenilmetanici, întrucît derivă tot de la trifenilcarbinol. Cea mai simplă ftaleină este fenolftaleina.

Fenolftaleina se obține prin condensarea fenolului cu anhidridă ftalică, în prezență de acid sulfuric concentrat sau tetraclorură de staniu:



Fenolftaleină

Este o substanță cristalină, incoloră, insolubilă în apă, dar solubilă în alcool; în soluție alcalină dă o colorație roșie-vișinie, datorită formării unei combinații de formă chinoidă. Prin acidularea acesteia se reface forma lactoidă incoloră:



Forma lactoidă (incoloră) Forma carbinolică Forma chinoidă (roșie)

Fenolftaleina este folosită în chimia analitică, drept indicator, și în medicină.

PARTEA A CINCEA

COMPUȘI CU SCHELET POLIIZOPRENIC

Mai multe substanțe existente în natură, mai ales în regnul vegetal, pot fi considerate avînd scheletul atomilor de carbon format din resturi de izopentan. Se pot deosebi mai multe clase de asemenea substanțe:

— *terpenoidele*, prin care se înțeleg atît hidrocarburile *terpenii*, cît și derivații oxigenați ai acestora: alcooli, aldehide, cetone, oxizi și acizi;

— *carotinoidele*, pigmenți de origine vegetală, dar nelipsite în țesuturile animale;

— *steroidele*, cu rol fiziologic deosebit de important pentru buna funcționare a organismului animal;

— *politerpenoidele*, substanțe naturale, vegetale, de largă întrebuințare în tehnică (cauciuc, balata).

TERPENOIDE

Hidrocarburile de origine vegetală cu formulă moleculară $C_{10}H_{16}$ se numesc *monoterpeni* sau *terpeni*. Se mai cunosc *sesquiterpeni*, care au formula moleculară $C_{15}H_{24}$, *diterpenii*, $C_{20}H_{32}$, și *triterpeni*, $C_{30}H_{48}$. Împreună cu derivații lor oxigenați cu același număr de atomi de carbon formează clasele terpenoidelor respective: *monoterpenoide* (sau, simplu, *terpenoide*), *sesquiterpenoide*, *diterpenoide* și *triterpenoide*.

După forma catenei atomilor de carbon, terpenoidele pot fi: *aciclice* (sau *alifatice*) și *ciclice*.

Terpenoidele și sesquiterpenoidele sînt substanțe odorante mult răspîndite sub formă de componenți ai uleiurilor eterice. Diterpenoidele și triterpenoidele se găsesc mai mult în rășini naturale.

Uleiurile eterice se găsesc în flori, frunze, tulpini și uneori chiar în rădăcinile unor plante. De exemplu, uleiul de levănțică se găsește în flori de *Levandula officinalis*, sau uleiul de anason, în fructele de anason (*Pimpinella anisum*).

Întrebuințarea importantă a uleiurilor eterice este în industria parfumurilor.

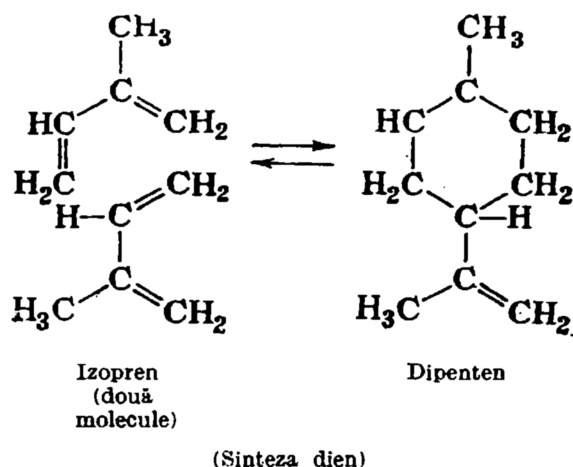
Extragerea uleiurilor eterice din plante variază după natura plantelor și, uneori, după condițiile locale geografice.

Procedeul cel mai simplu de extragere este *presarea* plantei. Aşa se procedează pentru obţinerea uleiului eteric din coji de lămîi, portocale, flori de bergamote etc. Pentru extragerea uleiurilor eterice din flori de levănţică, trandafiri şi alte flori, se aplică *antrenarea cu vapori de apă*. Alte uleiuri eterice sînt extrase cu *dizolvanţi* (benzină de extracţie, eter de petrol, alcool, tetraclorură de carbon etc.) ca de exemplu din flori de garoafe, rizomuri de stînjinei, flori de busuioc etc. Uleiurile eterice obţinute pe această cale sînt de mare puritate. Un caz special de extracţie este *extracţia cu grăsime*, care constă în tratarea florilor cu grăsimi solide, la temperatura obişnuită, pînă la saturarea grăsimii cu ulei eteric. Aşa se procedează pentru extracţia esenţei din flori de crin, iasomie, tuberoză şi altele. Grăsimea solidă este apoi tratată cu dizolvanţi pentru extracţia uleiului eteric.

Prin distilarea fracţionată a uleiurilor eterice se obţin diferite terpenoide, cum şi unele combinaţii aromatice, ca de exemplu eugenolul. Uneori, cînd separarea acestora este prea anevoioasă, se foloseşte cristalizarea fracţionată.

Terpenoidele sînt lichide incolore, mai uşoare decît apa, cu miros plăcut; sînt insolubile în apă.

Structura terpenoidelor este variată. Se poate considera că la baza structurii terpenoidelor stă *izoprenul*, C_5H_8, adică 2-metilbutadiena, şi anume că moleculele de terpenoide rezultă prin legarea a două molecule de izopren. O dovadă este că prin încălzirea izoprenului în absenţa aerului rezultă *dipentenul*:



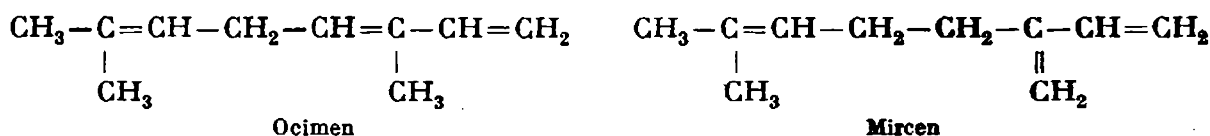
(Sinteza dien)

Reacţia este reversibilă.

Dipentenul, $C_{10}H_{16}$, este deci un dimer al izoprenului, C_5H_8; el este un *terpen* (*monoterpen*).

TERPENOIDE ACICLICE

Terpenoidele aciclice sînt alchene cu trei duble legături care au tendinţă de ciclizare. Exemple sînt *ocimenul* şi *mircenul*:



Ele sînt răspîndite în natură; foarte des se întîlnesc însă derivații lor oxigenați.

Geraniolul, $C_{10}H_{18}O$, este un alcool primar dienic:

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2OH$$

Geraniol

În amestec cu un stereoizomer geometric, *cis-nerolul*, geraniolul se găsește foarte mult răspîndit în natură, fiind component principal al uleiului de trandafir, de mușcată, de lămîiță etc.

Este cel mai important alcool terpenic aciclic.

Atît geranionul cît și nerolul, la rîndul lor, sînt un amestec de doi izomeri: *o formă izopropilidenică* (I) și *o formă izopropenilică* (II)

CH₃, CH₂OH, H, H₃C, CH₃ — I; CH₃, CH₂OH, H, H₂C, CH₃ — II

Geraniol

CH₃, H, CH₂OH, H₃C, CH₃ — I; CH₃, H, CH₂OH, H₂C, CH₃ — II

Nerol

Geraniolul este un lichid incolor cu miros de trandafir; fierbe la 230°C. Prin hidrogenare catalitică trece în citronelol.

La temperatura obișnuită este izomerizat de acidul acetic (amestecat cu o cantitate mică de acid sulfuric), trecînd în *α-terpineol*:

Geraniol (CH₃, CH₂OH, H₃C, CH₃) $\xrightarrow{+H_2O}$ (CH₃, CH₂OH, OH, H₃C, CH₃) $\xrightarrow{-H_2O}$ α-Terpineol (CH₃, OH, H₃C, CH₃)

Geraniol α-Terpineol

Citronelolul, $C_{10}H_{20}O$, este un alcool primar:

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2OH$$

care se găsește în uleiul eteric din florile de lămîie și de trandafir. El este

de asemenea un amestec de doi izomeri : o formă izopropilidenică (în proporție de circa 80%) și o formă izopropenilică, care nu pot fi separate.

Avînd un atom de carbon asimetric, citronelolul poate exista sub forma a doi antipozi optici, care se întîlnesc în natură. Citronelolul natural este un lichid optic activ, cu miros caracteristic de lămîiță. Citronelolul dextrogir se poate obține și prin sinteză.

Linalolul este un alcool terțiar :

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH=CH_2$$

Linalol

și anume un amestec de doi izomeri : o formă izopropilidenică și o formă izopropenilică. Are miros de lăcrămioare. Cum molecula linalolului conține un atom de carbon asimetric, există doi enantiomeri, care se găsesc în natură : (—)-linalolul, în uleiuri de levănțică, bergamot, trandafir etc., cum și în lemnul unor arbori exotici, și (+)-linalolul, în uleiuri eterice de portocale, corindru etc.

Citralul, $C_{10}H_{16}O$, aldehida corespunzătoare geraniolului, este cel mai important reprezentant al terpenoidelor aciclice. Se întîlnește într-un mare număr de uleiuri eterice, cărora le transmite mirosul de lămîie. Extragerea lui se face prin tratare cu sulfit acid de sodiu și descompunerea combinației bisulfitice cu carbonat de sodiu.

Citralul natural este un amestec de doi stereoizomeri geometrici : *citral a* (*geranial*) și *citral b* (*neral*), fiecare din ei fiind la rîndul lor un amestec de doi izomeri de forma izopropiliden-izopropenil. Prin tratare cu deshidratanți (cum este acidul sulfuric), citralul se transformă în *cimen*, o hidrocarbură aromatică :

$$\text{Citral} \xrightarrow{-H_2O} \text{Cimen}$$

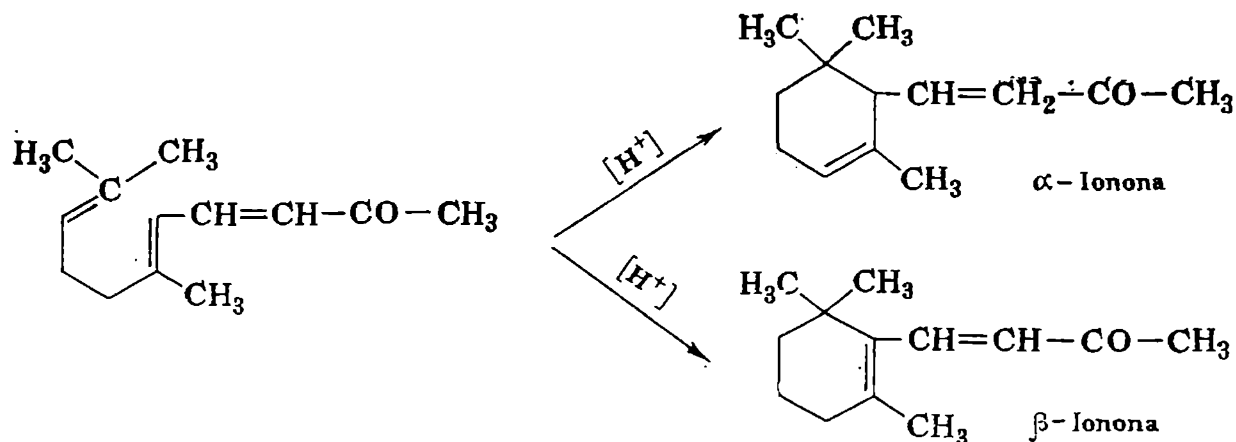
Citral Cimen

Prin fierbere cu soluție de carbonat de potasiu, citralul este scindat în metilheptenonă și acetaldehidă :

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-C\overset{H}{\underset{O}{\lessgtr}} \xrightarrow{+H_2O} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CO}} + CH_3-C\overset{H}{\underset{O}{\lessgtr}}$$

Citral Metilheptenonă Acetaldehidă

Citralul formează cu acetona, în mediu alcalin, un produs de condensare, *pseudoionona*, $C_{13}H_{20}O$, care este o cetonă. Prin încălzirea acesteia cu acizi minerali se produce o închidere a ciclului şi rezultă α- şi β-*ionona* :



Pseudoionona

substanţe cu miros de violete, folosite ca esenţe sintetice. Ele formează trecerea la derivaţi ai terpenoidelor monociclice.

TERPENOIDE CICLICE

Terpenoidele ciclice conţin în moleculă unul sau mai multe cicluri nesaturate de şase atomi de carbon. După numărul ciclurilor din moleculă, terpenoidele ciclice se împart în :

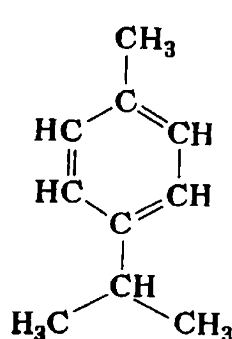
— *terpenoide monociclice*, cu un ciclu de atomi de carbon şi două duble legături ;

— *terpenoide biciclice*, cu două cicluri de atomi de carbon şi o dublă legătură ;

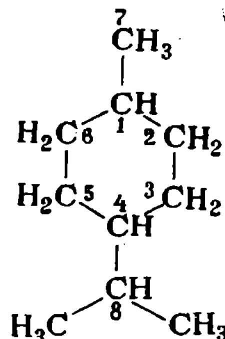
— *terpenoide triciclice*, cu trei cicluri de atomi de carbon şi fără duble legături.

TERPENOIDE MONCICLICE

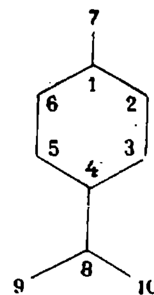
Terpenoidele monociclice sînt derivaţi ai hexahidrocimenului, $C_{10}H_{20}$, numit şi *mentan* (şi anume derivă de la *p*-mentan, care este *1-metil-4-izopropilciclohexan*). Acesta nu există în natură, dar poate fi obţinut prin hidrogenarea *p*-cimenului (*p*-metilizopropilbenzen) :



Cimen



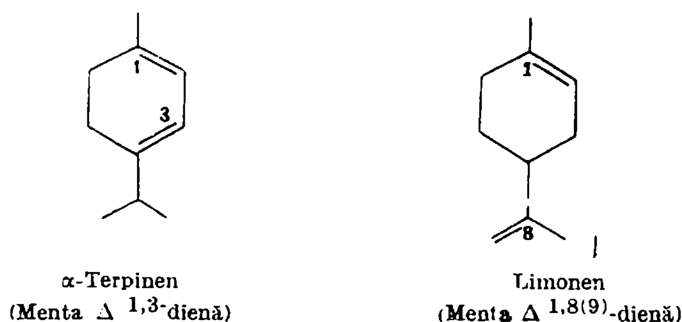
p-Mentan



(Notarea poziţiilor)

Este un lichid cu miros de petrol, cu p.f. = 170°C. Este optic inactiv; derivații lui substituiți în pozițiile 2 sau 3 sînt însă optic activi.

Hidrocarburile nesaturate derivate de la mentan, *mentenele*, $C_{10}H_{18}$, nu au importanță deosebită, însă dintre *mentadiene*, $C_{10}H_{16}$, multe se întîlnesc în natură. Cele mai importante *p*-mentadiene sînt *terpinenii* și *limonenii*:



α-Terpinen (Menta $\Delta^{1,3}$-dienă) Limonen (Menta $\Delta^{1,8(9)}$-dienă)

Terpinenii se găsesc în unele uleiuri eterice, ca de exemplu în uleiul de coriandru. În moleculele lor, una dintre dublele legături este fixată de atomul C_4, cealaltă fiind variabilă; după poziția celei de-a doua duble legături, se deosebesc trei izomeri: α, β, γ.

Pentru nomenclatură, se indică după semnul Δ, numărul atomilor de carbon de la care pornesc dublele legături; în cazul dublelor legături din catene laterale se indică punctul inițial și cel final al dublei legături.

Terpinenii se pot obține prin deshidratarea terpineolului sau geraniolului. Sînt produse optic inactive.

Limonenii, adică *1-metil-4-izopropil-ciclohexadienă-(1,8)*, $C_{10}H_{16}$, sînt substanțe optic active, întîlnite des în natură. Astfel, (+)-limonenul se găsește în esența de coji de lămîie și de portocală, în uleiul de bergamot; (—)-limonenul există în uleiul eteric de ace de brad și în diferite specii de mentă, iar (±)-limonenul, numit *dipenten*, se găsește în esența de terebentină, de camfor, de piper etc. (Este interesant că izomerul racemic al limonenului este un produs natural.)

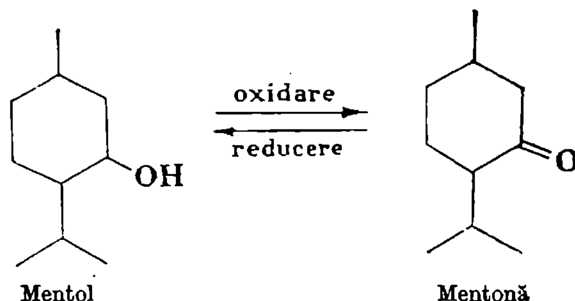
Dipentenul se poate obține prin distilarea uscată a cauciucului. De asemenea poate rezulta, după cum s-a arătat, prin dimerizarea izoprenului la circa 250°C. Prin trecerea vaporilor de dipenten peste metale încălzite rezultă izopren.

Limonenii sînt lichide cu puncte de fierbere cuprinse între 175 și 178°C. Izomerii optic activi se racemizează ușor sub influența acizilor. Prin reducerea catalitică a limonenilor se obține *p*-mentena-1 și apoi *p*-mentanul. Ei pot adiționa bromul, trecînd în tetrabrommetan, sau acidul clorhidric, trecînd în diclormentan.

Mentolul sau *3-mentanolul*, $C_{10}H_{19}$ (OH), este un alcool din grupa terpenoidelor monociclice. Molecula lui conține trei atomi de carbon asimetrici, ceea ce indică existența a opt stereoizomeri; toți aceștia au fost obținuți pe cale de sinteză. În natură se găsește numai (—)-mentolul. El este componentul principal al uleiului de mentă, din care se poate extrage prin

distilare fracţionată şi cristalizare. Mentolul cristalizează în ace incolore, cu miros puternic de mentă. Se topeşte la 43°C şi fierbe la 216°C.

Prin oxidare cu un amestec sulfo-cromic, mentolul trece în cetona corespunzătoare, (—)-*mentona*; reacţia este reversibilă :



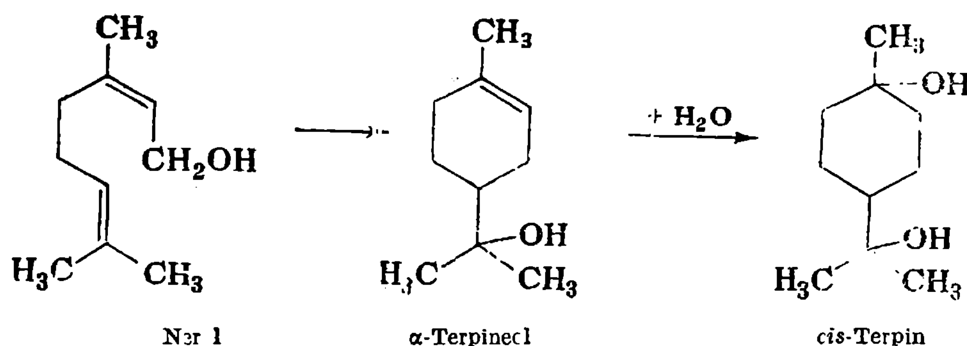
Prin hidrogenare, mentolul trece în *p*-mentan.

Mentolul este folosit în medicină, ca antiseptic al căilor respiratorii, în parfumerie şi în cosmetică.

α-**Terpineolul,** $C_{10}H_{17}$ OH, este un alcool monociclic nesaturat, cu miros de liliac. El este optic activ, ambii izomeri întîlnindu-se în uleiuri eterice. Este o substanţă cristalină, cu p.t. = 35°C, forma racemică, şi 37°C, formele active, şi p.f. = 219°C. Se foloseşte în parfumerie.

1,8-Terpinul, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, un alcool dihidroxilic derivat de la mentan (şi anume este *1,8-dihidroximentan*), este o substanţă cristalină care se prezintă sub forma a doi izomeri : *cis*- şi *trans*-terpinul.

cis-1,8-Terpinul rezultă, sub formă de monohidrat—*terpin-hidrat*—cînd se tratează uleiul de terebentină cu acid sulfuric diluat. Sintetic se poate obţine prin tratarea linalolului, nerolului sau geraniolului cu un amestec de acid sulfuric şi acid formic (nu însă acid acetic) :



Industrial, se obţine prin tratare cu acizi, fie a pinenului, fie a uleiului de terebentină.

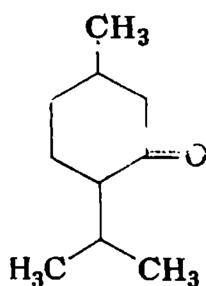
La încălzire, *cis*-terpinul pierde o moleculă de apă. Prin tratare cu acid sulfuric diluat trece în α-terpineol, reacţie care este reversibilă sub influenţa aceluiaşi agent.

trans-1,8-Terpinul se obţine din dibromhidratul limonenului (forma *trans*), prin hidroliză.

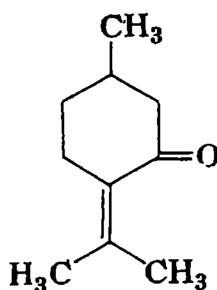
Terpinii sînt folosiţi în parfumerie.

Cineolul, $C_{10}H_{18}O$, numit și *eucaliptol*, datorită prezenței sale în uleiul de eucalipt, este tot un produs de deshidratare a *cis*-1,8-terpinului (un eter intern).

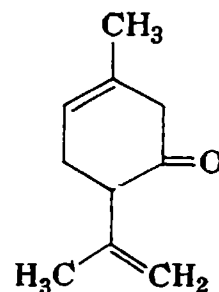
Dintre cetonele monociclice, mai importante sînt *mentona*, *pulegona* și *carvona* :



Mentonă



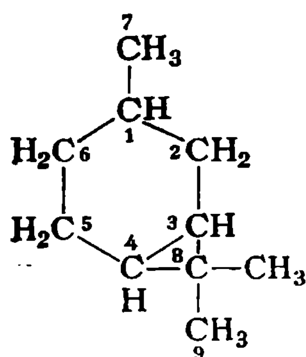
Pulegonă



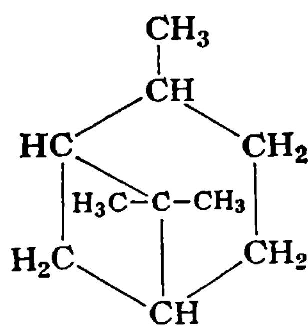
Carvonă

TERPENOIDE BICICLICE

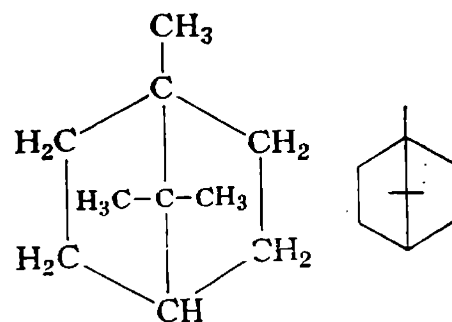
Terpenoidele biciclice existente în natură conțin în moleculă două cicluri și o singură dublă legătură; au formula generală $C_{10}H_{16}$. Ele sînt derivați ai *p*-mentanului, în care grupa izopropil legată de C_4 se mai leagă o dată de inelul ciclohexanic formînd un al doilea ciclu. După modul cum se realizează aceasta, rezultă cele trei hidrocarburi fundamentale ale terpenoidelor biciclice : *caranul*, *pinanul* și *bornanul* (denumit înainte *camfan*) :



Caran



Pinan



Bornan

Ei pot fi considerați rezultați, din unirea a două molecule de izopren.

Aceste terpenoide și derivații lor sînt înrudiți cu cimenul și derivații lui, în care se pot transforma. Există șapte grupe de terpenoide biciclice.

Mai importante sînt terpenoidele din grupa pinanului și din grupa bornanului.

Terpenii biciclici nu se găsesc în natură, dar au fost obținuți prin sinteză.

GRUPA PINANULUI

Pinenul este reprezentantul grupei pinanului. Cei doi izomeri, α- şi β-pinenul :



sînt componenţii principali ai uleiului de terebentină, predominant fiind α-pinenul (65—90%).

Terebentina este o răşină de pin care se extrage prin crestarea scoarţei coniferelor. Răşina solidă este supusă unei distilări uscate sau, mai bine, unei antrenări cu vapori. *Uleiul de terebentină* care se obţine este un lichid incolor, cu miros plăcut de brad. Ea este alcătuită aproape exclusiv din pinen ; în unele esenţe predomină α-pinenul dextrogir, în altele, α-pinenul levogir. Se cunosc şi esenţe de terebentină ce conţin pinenul în formă racemică.

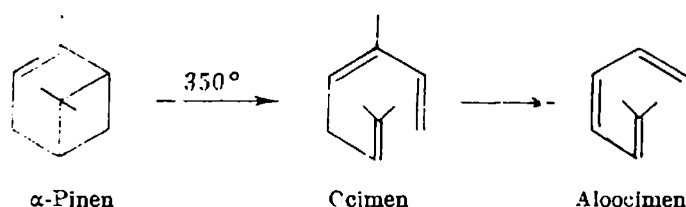
Partea solidă care rămîne de la distilarea terebentinei se numeşte *colofoniu* (sau *saciz*). El este un amestec de acid abietic, o substanţă cu formula $C_{20}H_{30}O_2$, şi anhidrida acestuia. Este o masă gălbuie, sfărîmicioasă, folosită în industria lacurilor şi vopselelor.

Pinenul se mai găseşte şi în uleiurile eterice extrase din eucalipt, chiparoase, busuioc, coriandru etc.

Pinenul este lichid ; α-pinenul fierbe la 156°C, iar β-pinenul, la 163°C. Avînd o dublă legătură în moleculă, pinenul prezintă caracter nesaturat, adică poate fi hidrogenat (cînd se obţine pinanul), bromurat, oxidat etc.

Prin încălzire la 250°C, pinenul se izomerizează trecînd în *dipenten* (se produce o rupere a punţii interioare, cu migrarea unui atom de hidrogen şi se creează o dublă legătură între atomii C_8 şi C_9).

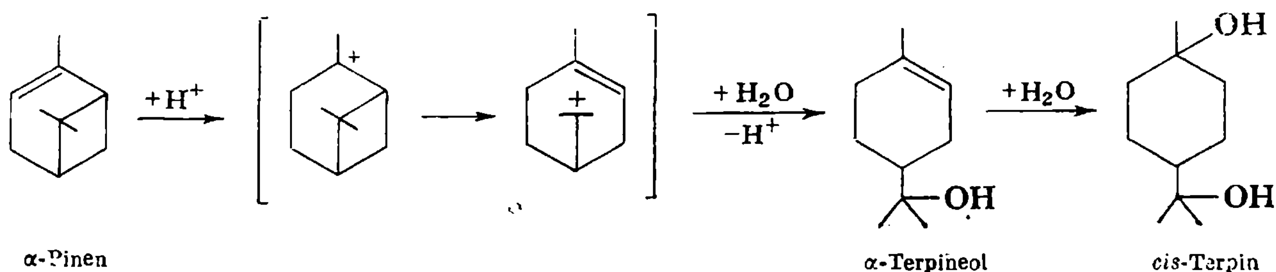
Prin încălzire mai înaintată rezultă terpeni aciclici. Astfel, α-pinenul trece în *aloocimen* :



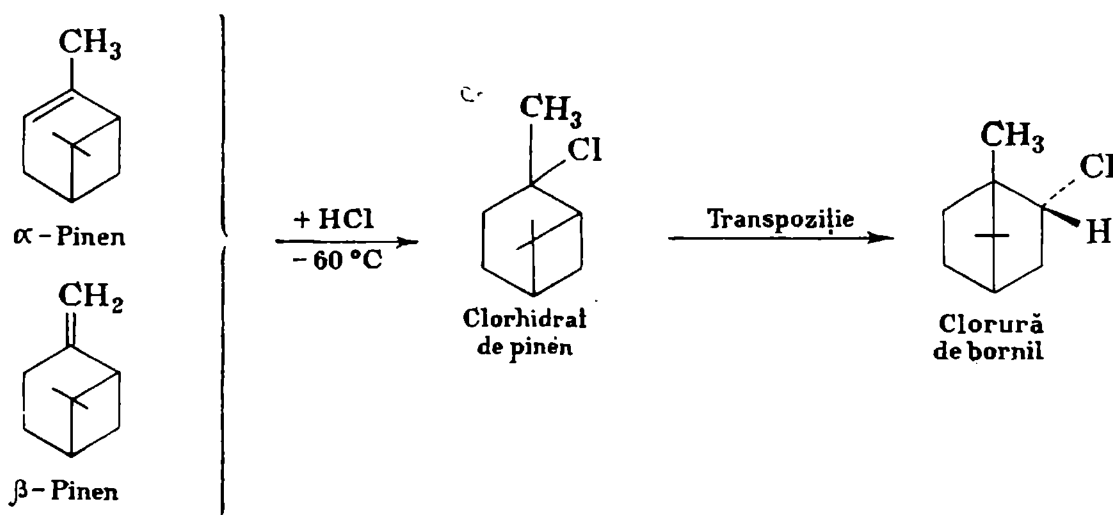
Prin încălzire cu acizi diluaţi (de exemplu acid sulfuric) α-pinenul trece în *cis*-1,8-terpin.

Intermediar se formează (prin adiţia protonului la dubla legătură) un ion de carboniu biciclic care se transformă într-un ion de carboniu monociclic ; prin reacţie cu apă rezultă

apoi α-terpineol şi, în final, *cis*-terpin :



Cu acidul clorhidric anhidru formează *clorura de bornil* care, din cauza mirosului ce aminteşte camforul, se mai numeşte, impropriu, *camfor artificial* :

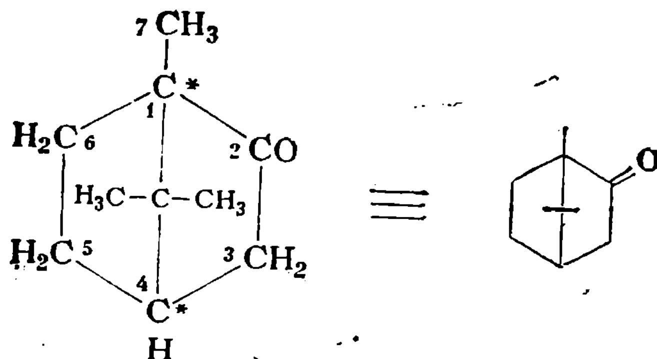


Această reacţie este o trecere de la scheletul pinanic la scheletul bornanic (clorura de bornil fiind un derivat al bornanului).

α-Pinenul, fie în stare pură, fie sub formă de ulei de terebentină, este folosit atît pentru sinteze (terpin, terpineol, camfor sintetic etc), cum şi ca dizolvant pentru lacuri şi vopsele.

GRUPA BORNANULUI

Camforul, $C_{10}H_{16}O$, o cetonă biciclică saturată, este cel mai important reprezentant al grupei :



Existența a doi atomi de carbon asimetrici în moleculă preconizează patru antipozi optici. În realitate există, însă, numai o pereche de antipozi optici, cu cele două inele ciclopentanice legate în poziția *cis*. (La formele *trans*, tensiunile în ciclu sînt foarte mari, astfel încît asemenea forme nu există în realitate.)

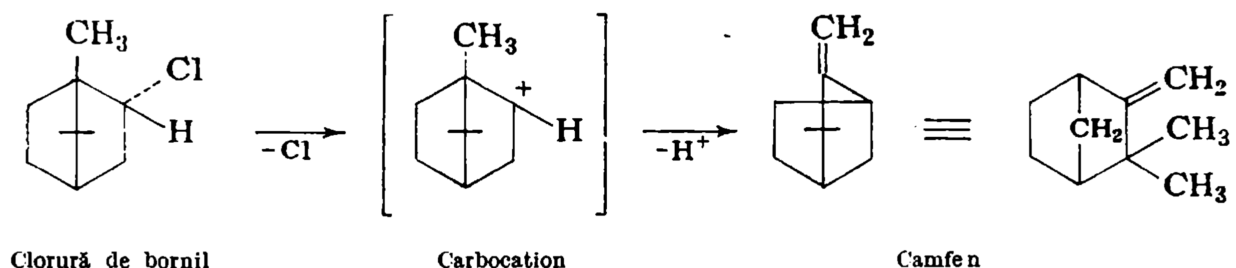
Camforul natural obișnuit este dextrogir. El se găsește în lemnul arborelui de camfor (*Cinnamomum camphora*), din care se obține prin distilare cu vapori de apă. Camforul este supus sublimării în vederea obținerii produsului pur, iar lichidul rămas constituie *uleiul de camfor*.

Camforul levogir este mai puțin răspîndit în natură; el se găsește în unele uleiuri eterice.

Importanța tehnică pe care a dobîndit-o camforul pentru fabricarea celuloidului și ca plastifiant pentru nitrat de celuloză, a dus la prepararea lui prin sinteză din materii prime ieftine. Ca materie primă pentru sinteză se folosește uleiul de terebentină, respectiv α-pinenul.

După una din metode, clorura de bornil, obținută prin tratarea pinenului cu acid clorhidric, se încălzește cu hidroxizi alcalini; se obține *camfen*, o hidrocarbură nesaturată cu două cicluri de cinci atomi.

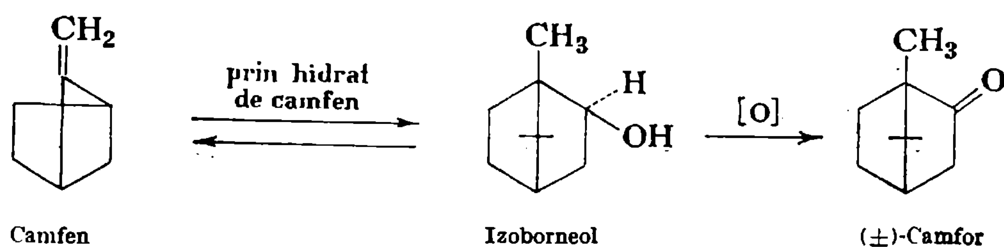
Intermediar se formează un carbocation, care suferă o transpoziție intramoleculară cu pierderea unui proton:



Clorură de bornil — Carbocation — Camfen

Prin urmare, transformarea pinenului în camfen se face prin două transpoziții consecutive.

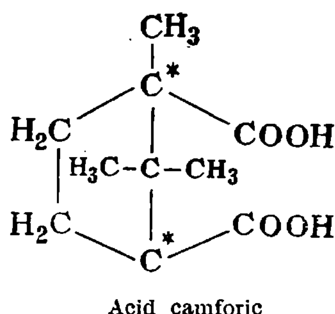
Camfenul rezultat este de fapt punctul de plecare pentru sinteza camforului. Transformarea lui în camfor se face pe mai multe căi, de exemplu prin oxidare directă cu acid cromic. Intermediar rezultă (prin adiția apei la dubla legătură a camfenului) *hidrat de camfen*, care prin transpoziție trece în *izoborneol*. Oxidarea acestuia duce apoi la (±)-camfor:



Camfen — Izoborneol — (±)-Camfor

Camforul este o masă transparentă, incoloră, cristalină, cu miros foarte pătrunzător. Se topeşte la 178°C şi fierbe la 209°C. Este aproape insolubil în apă, dar solubil în dizolvanţi organici. Camforul dă reacţiile obişnuite ale unei cetone; astfel, formează o semicarbazonă, o fenilhidrazonă etc.

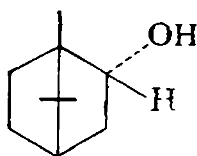
Degradarea oxidativă a camforului cu acid azotic poate duce la *acid camforic*:



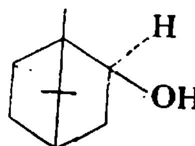
Acid camforic

care conţine doi atomi de carbon asimetrici şi formează (spre deosebire de camfor) două perechi de antipozi optici. (La formele *trans*- (*acizii izocamforici*—) nu are loc o împiedicare sterică, întrucît există numai un singur inel ciclopentanic.)

Prin reducerea camforului la un alcool secundar se formează un alt treilea atom de carbon asimetric; ca urmare, din (+)-camfor rezultă doi alcooli stereoizomeri: (+)-*borneol* şi (—)-*izoborneol*:



(+)-Borneol



(—)-Izoborneol

Camforul serveşte la prepararea unor produse farmaceutice. În cantităţi mari este folosit la fabricarea celuloidului şi a unor plastifianţi.

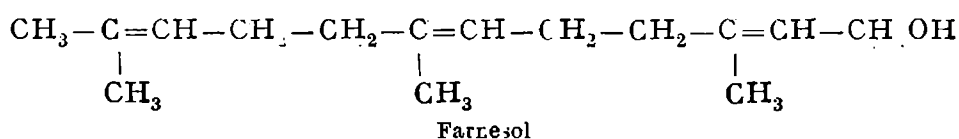
Ca şi camforul, *borneolul* există în două forme optic active şi o formă racemică. Borneolii naturali, care însoţesc de obicei camforul, sînt amestecuri de diferiţi izomeri. Ei se mai găsesc în uleiul de levănţică, de răzmeriţă etc. Sintetic, se obţin nu numai prin reducerea camforului, ci şi din pinen, prin încălzire cu un acid organic şi apoi saponificarea esterului rezultat. Proprietăţile borneolilor sînt asemănătoare cu cele ale camforului.

SESQUITERPENOIDE

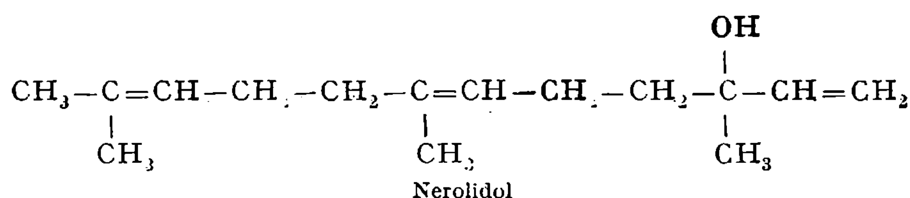
Sesquiterpenii sînt hidrocarburi cu formula $C_{15}H_{24}$ şi puncte de fierbere 250—280°C, mult răspîndite în uleiuri eterice. Ele pot fi considerate rezultate prin unirea a trei molecule de izopren, fie în catene alifatice, fie în sisteme ciclice (anume, *monociclice*, *biciclice* şi *triciclice*).

De la aceste hidrocarburi se cunosc alcooli şi cetone.

Sesquiterpenoidele aciclice au ca reprezentanţi mai importanţi, *farnesolul* şi *nerolidolul*, doi alcooli izomeri :



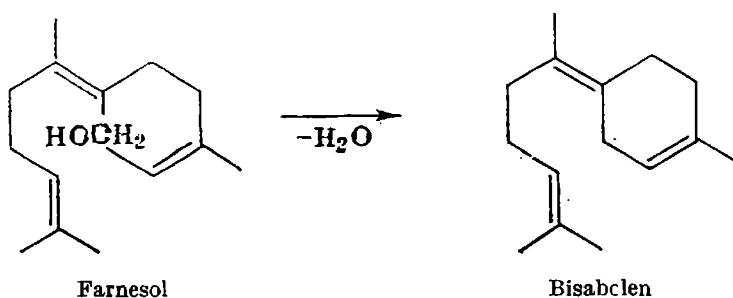
Farnesol



Nerolidol

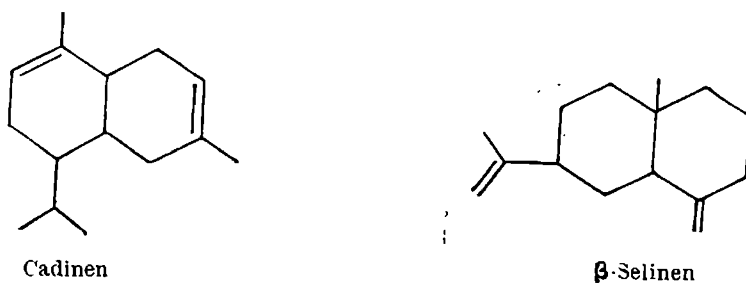
Farnesolul se obţine din ulei de flori de tei sau de mărgăritărel, iar nerolidolul se găseşte în ulei de neroli şi balsam de Peru.

Sesquiterpenoidele monociclice sînt reprezentate prin *bisabolen*, unul din cele mai răspîndite sesquiterpeinoide din natură. El se găseşte în lămîi, ulei de bergamot etc. Sintetic, se obţine din farnesol (sau nerolidol), prin tratare cu acid formic, care produce ciclizarea :



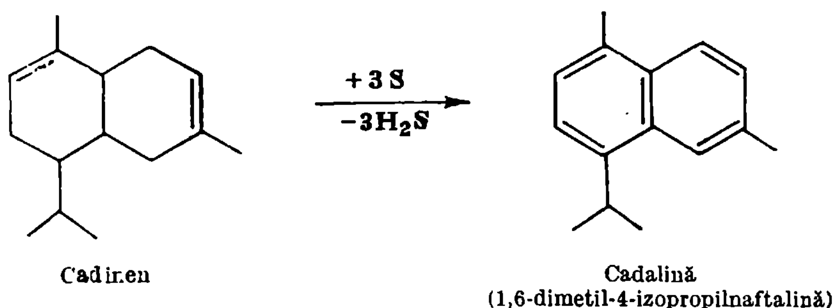
Farnesol Bisabolen

Sesquiterpenoidele biciclice mai importante sînt : *cadinenul* şi *β-selinenul*, care au drept schelet de atomi de carbon, un ciclu naftalinic hidrogenat :



Cadinen β-Selinen

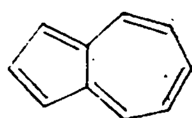
Prin dehidrogenare (cu sulf) trec în derivatul naftalinic corespunzător. De exemplu :



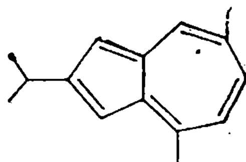
Cadinen   Cadalină (1,6-dimetil-4-izopropilnaftalină)

Azulenele, care se găsesc de asemenea în unele uleiuri eterice, sînt sesquiterpenoide biciclice ce conțin un ciclu de cinci atomi condensat cu un ciclu de șapte atomi. Ele sînt substanțe colorate în albastru pînă la violet (datorită existenței în molecule a cinci duble legături conjugate).

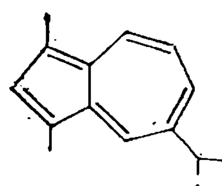
Azulena, adică *biciclo-*[*5,3,0*]*-decapentena*, care este izomeră cu naftalina, se obține sintetic, pe mai multe căi. Este o substanță cristalină, de culoare albastră-violetă, cu caracter intermediar între nasaturat și aromatic :



Azulenă



Vetivazulenă



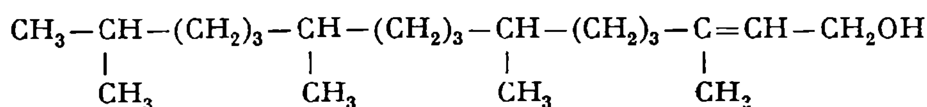
Guaiazulenă

Exemple de azulene sînt și *vetivazulena* (care se găsește în uleiul eteric de vetiver) și *guaiazulena* (care se găsește în uleiul de lemn de guaiac).

DITERPENOIDE

Diterpenii sînt hidrocarburi cu formula $C_{20}H_{32}$ și puncte de fierbere peste 300°C. Ei sînt de aceea puțin răspîndiți în uleiuri eterice. După structură pot fi *aciclici* sau *ciclici*.

Fitolul, cel mai important diterpenoid aciclic, a fost izolat pentru prima dată prin hidroliza clorofilei (*Willsttäter*). El conține numai o singură dublă legătură în moleculă :

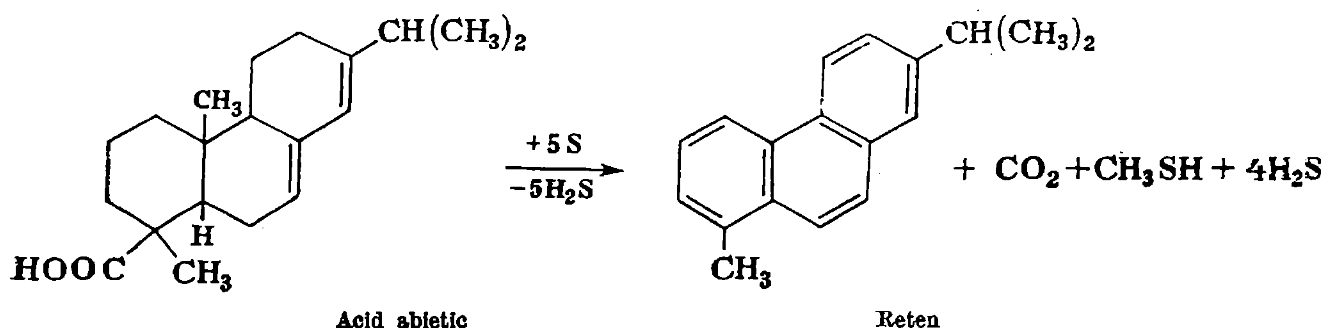


Fitol

Este un lichid vîscos, cu proprietăți de alcool nesaturat. Filolul natural este slab dextrogir; cel obținut prin sinteză este slab levogir.

Structură diterpenoidă, cu cinci duble legături C=C are și vitamina A.

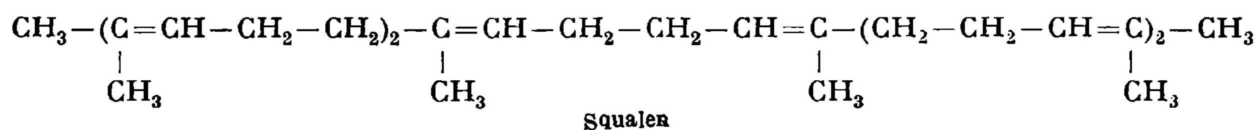
Acidul abietic, cel mai important diterpenoid ciclic (triciclic) este componentul principal al colofoniului, din care se obține prin distilare. Ca structură este un acid dimetilizopropildecahidrofenantrencarboxilic. Prin dehidrogenare (cu sulf) trece în *reten* (1-metil-7-izopropilfenantren):



TRITERPENOIDE

Triterpenele sînt hidrocarburi cu compoziție $C_{30}H_{50}$, cu structuri aciclice sau ciclice.

Squalenul este un triterpen aciclic. Hidrocarbura a fost izolată pentru prima dată din peștele marin „squalus"; ulterior a fost sintetizată. În moleculă, alcătuită din șase resturi izoprenice, se găsesc șase duble legături C=C izolate:



Se observă că molecula este simetrică; resturile de izopren sînt legate cap-coadă; numai la mijlocul moleculei sînt legate cap-cap.

Lanosterolul, $C_{30}H_{50}O$, este un alcool din clasa triterpenoidelor ciclice, care se găsește înrudit structural cu squalenul. Ca și aceasta, apare în cursul biosintezei steroidelor. Împreună cu lanolina se găsește în fracțiunea nesaponificabilă a lanolinei.

CAROTINOIDE

În regnul vegetal și animal se întîlnesc doi pigmenți galbeni, *licopina* și *carotina*, foarte asemănători ca structură și comportare chimică. Ele sînt poliene. S-a dat acestor pigmenți galbeni numele de *carotinoide*, după numele carotinei. Din clasa carotinoidelor fac parte atît hidrocarburi

cu formula generală $C_{40}H_{56}$, cît şi derivaţi oxigenaţi (alcooli, epoxizi, cetone), cu acelaşi număr de atomi de carbon. De asemenea, se mai întîlnesc şi acizi, însă cu un număr mai mic de atomi de carbon.

Organismul animal nu-şi poate sintetiza singur carotinoidele ci le ia din regnul vegetal o dată cu hrana.

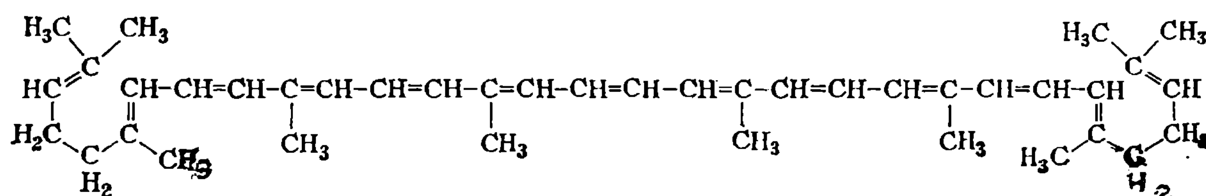
Izolarea carotinoidelor din materialele în care se găsesc este destul de anevoioasă, atît datorită faptului că sînt în concentraţii foarte mici, cît mai ales datorită tendinţei de autoxidare.

Izolarea şi separarea lor a fost posibilă abia după descoperirea metodei de analiză cromatografică. Pînă în prezent s-au izolat peste 70 de carotinoide. Contribuţii însemnate în acest domeniu au fost aduse de *Willstätter*, *Karrer*, *Kuhn*, *Zechmeister* şi alţii.

Hidrocarburile carotinoidice mai importante sînt *licopina* şi *carotina*.

Licopina, $C_{40}H_{56}$, este colorantul roşu din pătlăgelele roşii (*Solanum lycopersicum*), măcieş şi multe alte plante. Se mai găseşte în ficat, în serul sanguin etc. Ea se poate obţine şi pe cale de sinteză.

Licopina are o structură alifatică conţinînd 13 duble legături din care 11 sînt conjugate:



Licopina

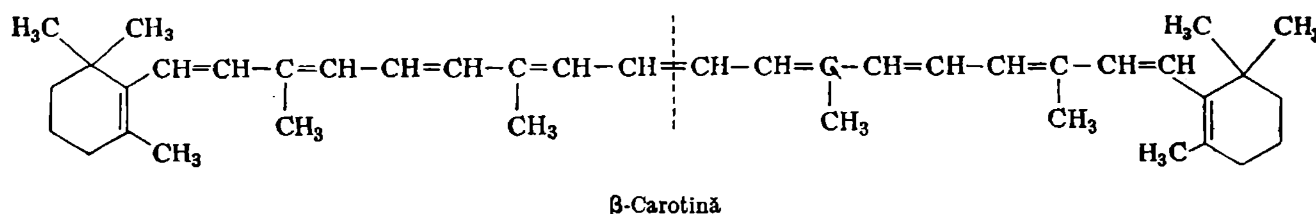
Structura moleculei este simetrică; ea este formată din opt resturi de izopren, fiecare jumătate de moleculă fiind formată din patru resturi de izopren legate cap-coadă. Conjugarea numeroaselor duble legături din moleculă produce coloraţia intensă a licopinei. Tot aşa, existenţa celor 13 duble legături face posibilă hidrogenarea catalitică a licopinei; rezultă, în acest caz, o hidrocarbură saturată cu formula $C_{40}H_{82}$ (*perhidrolicopina*), care este incoloră. De asemenea, datorită dublelor legături din moleculă, licopina (ca şi alte carotinoide) este oxidată cu uşurinţă de oxigenul atmosferic (autoxidare).

Carotina, $C_{40}H_{56}$, este izomeră cu licopina. Ea a fost izolată din pigmenţii galbeni ai morcovului (*Daucus carota*). În natură este foarte răspîndită, găsindu-se, pe lîngă clorofilă şi luteină, în frunzele verzi ale plantelor, apoi în multe fructe şi flori, precum şi în organismul animal (grăsimi, lapte, ser sanguin etc.) Culoarea galbenă a untului se datoreşte conţinutului de carotină.

În pigmentul galben al morcovului există trei izomeri ai carotinei, şi anume: *α-carotină*, *β-carotina* şi *γ-carotina*.

La primii doi izomeri, catena polipenică este închisă la capete în două cicluri ionoice, şi anume β-carotina conţine două cicluri β-iononice, iar

α-carotina conține un ciclu α-iononic și un ciclu β-iononic; prin urmare, izomerii se deosebesc numai prin poziția dublei legături într-un ciclu iononic. γ-Carotina conține însă numai un singur ciclu β-iononic. Structura β-carotinei este deci :



β-Carotină

Dintre izomeri, α-carotina este optic activă (conține un atom de carbon asimetric), pe cînd izomerii β și γ sînt optic inactivi.

După prezența multor duble legături conjungate în moleculă, ar trebui să existe mai mulți izomeri *cis-trans*. În natură predomină însă izomerii *trans*. Numai sub influența căldurii, luminii sau a catalizatorilor trec în izomeri *cis*.

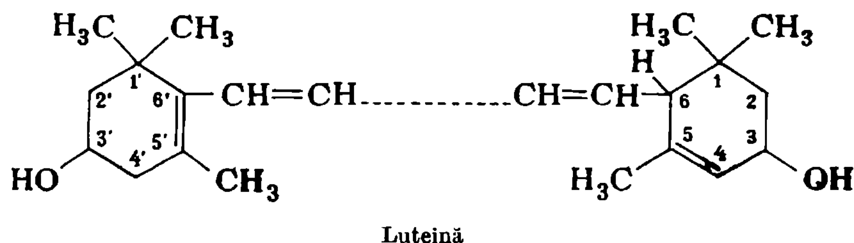
α-Carotina se găsește în natură în proporții mai mici decît β-carotina. Prin încălzire cu etoxid de sodiu, la circa 100 °C, se poate transforma în izomerul β. Ambii izomeri se pot obține și pe cale de sinteză.

γ-Carotina se găsește în morcov, în proporție foarte mică (urme) față de β-carotină.

Carotina este solubilă în grăsimi și uleiuri. Se oxidează foarte ușor. În corpul animal (în ficat) este transformată în vitamina A, și anume dintr-o moleculă de β-carotină rezultă două molecule de vitamina A_1. De aceea se numește *provitamina* A_1.

Derivații oxigenați ai carotinoidelor, de obicei alcooli (xantofili) uneori, însă, și cetone sau chiar epoxizi, sînt mult răspîndiți în regnul vegetal și animal. Astfel :

Luteina sau *xantofila*, $C_{40}H_{56}O_2$, o substanță cristalină de culoare galbenă, se găsește în diferite flori galbene și roșii, în gălbenușul de ou, în penele de canar etc. A fost obținută și pe cale de sinteză. Ca compoziție este o 3,3-*dihidroxi*-α-*carotină* :



Luteină

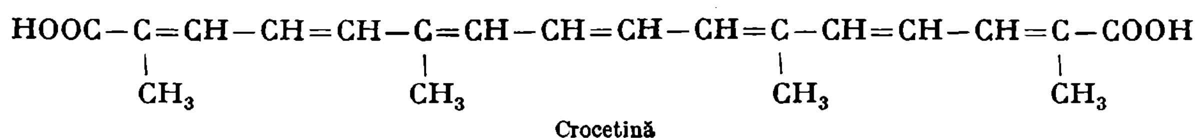
Zeaxantina, un izomer al luteinei, anume 3,3-*dihidroxi*-β-*carotina*, a fost descoperită în porumb.

Criptoxantina (*3-hidroxi*-β-*carotină*) a fost găsită în ardei, gălbenuș de ou, unt etc.

Rodoxantina, $C_{40}H_{50}O_2$, o cetonă din grupa carotinoidelor, cu 12 duble legături în moleculă şi două grupe CO în poziţiile 3 şi 3', se găseşte în frunzele roşii-închise ale unei plante exotice.

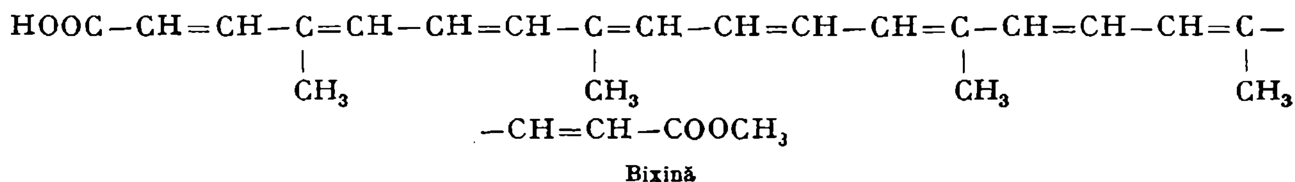
Astacina, $C_{40}H_{48}O_4$, tot o cetonă din grupa carotinoidelor (o tetracetonă a β-carotinei cu grupele CO în poziţiile 3, 4, 3', 4'), este colorantul roşu al carapacelor unor crustacee.

Acizii carboxilici, respectiv esteri ai acestora cu mai puţin de 40 atomi de carbon în moleculă, care fac parte tot din clasa carotinoidelor, sînt : *crocetina*, $C_{20}H_{24}O_4$, de culoare portocalie intensă, care rezultă prin hidroliza colorantului şafranic *crocina*, un diester al crocetinei cu gentiobioză :



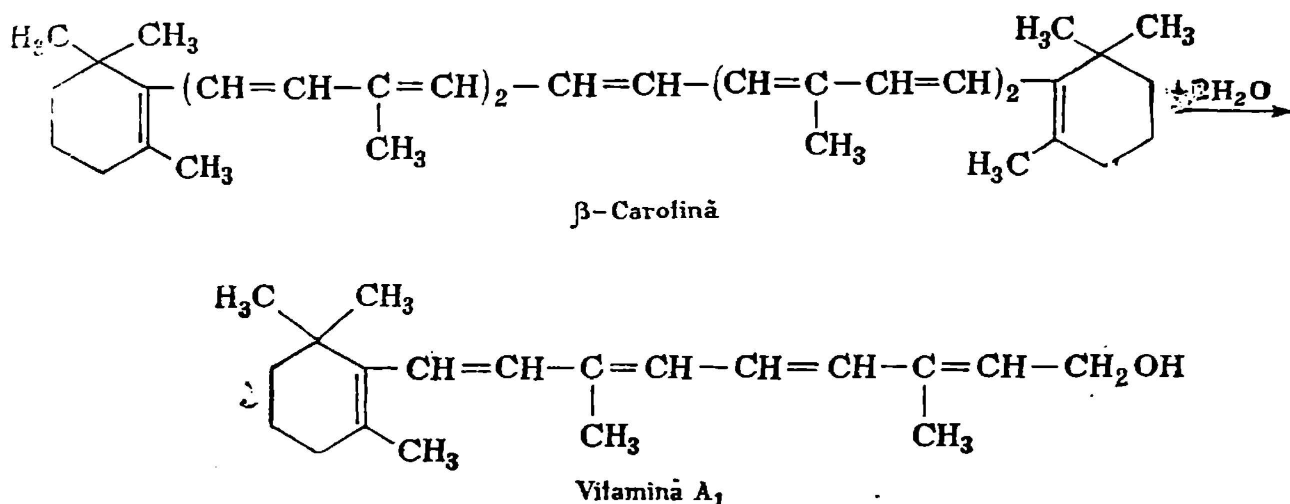
Crocetină

şi *bixina*, $C_{25}H_{30}O_4$, un ester monometilic al *norbixinei* (un acid dicarboxilic omolog al crocetinei), de culoare roşie închisă pînă la violet, folosit la colorarea untului şi margarinei :



Bixină

Vitamina A_1 (*axeroftol, retinol*), înainte denumită *vitamina A*, este un alcool nesaturat cu formula $C_{20}H_{30}O$, care se găseşte în cantităţi mari în untura de peşte, gălbenuş de ou şi lapte. Mecanismul formării vitaminei A în organism este încă necunoscut; se presupune că este o hidroliză enzimatică (produsă de enzima *carotinază*) a β-carotinei :



Vitamina A_1 se poate obține și pe cale de sinteză. Obținerea vitaminei A_1 prin sinteză este de deosebită importanță, deoarece pe viitor face această vitamină accesibilă pentru un vast domeniu de utilizări.

Vitamina A_1 este un ulei galben vîscos, optic inactiv, solubil în uleiuri și insolubil în apă. Este foarte sensibilă la oxidare.

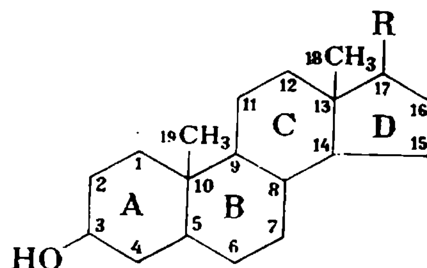
Prezența ei este necesară pentru creșterea corpului animal. Lipsa acestei vitamine produce o sclerozare a corneei ochiului și o slăbire a vederii (*xeroftalmie*), o sensibilizare mai mare a organismului față de microbi etc.

Vitamina A_2, $C_{20}H_{28}O$, este un component al uleiului din ficatul unor pești de apă dulce. Molecula ei se deosebește de cea a vitaminei A_1 prin prezența unei duble legături în plus (în poziția 3,4 din ciclul β-iononic).

Acțiunea de creștere a vitaminei A_2 este mai redusă decît aceea a vitaminei A_1.

STEROIDE

Sterioidele reprezintă o clasă de substanțe răspîndite în natură, care conțin în molecula lor un schelet de atomi de carbon format din patru cicluri condensate:



Sînt deci derivați ai *1,2-ciclo pentenoperhidrofenantrenului*, denumit și *gonan* sau *steran*.

Clasa steroidelor cuprinde substanțe de importanță fiziologică ca: *sterolii*, *acizii biliari*, *hormonii sexuali*, *hormonii corticosteroizi* ai cortexului glandelor suprarenale, *glicozidele cardiotonice* și *saponinele*.

STEROLI

Sterolii sînt alcooli solizi, cristalizați, care se găsesc în organismele vegetale sau animale, fie ca atare, fie sub formă de esteri ai acizilor alifatici superiori.

După proveniența lor în organisme animale sau vegetale se deosebesc *zoosteroli* și *fitosteroli*. O altă grupă o reprezintă *micosterolii* (sterolii din ciuperci), de la care derivă și vitamine din seria D.

Toți sterolii au grupa de alcool secundar la atomul de carbon din poziția 3 și cîte o grupă metil angulară la atomii de carbon din pozițiile 10 și 13. Deosebirile dintre steroli le constituie : apariția dublelor legături în sistem, substituenții în anumite poziții privilegiate și constituția catenei laterale (R) de la atomul de carbon din poziția 17.

Formele izomere *cis* și *trans* sînt determinate de poziția substituenților față de planul de proiecție. După cum substituienții se găsesc deasupra sau dedesubtul acestui plan, izomerii sînt notați α sau β, ca reper folosind grupa metil de la atomul de carbon din poziția 10, considerată ca fiind în poziția β.

Întrucît în sistemul steroidic se găsesc patru atomi de carbon asimetrici, ar trebui, teoretic, să existe un număr mare de stereoizomeri ($2^6 = 64$). În natură, se întîlnesc însă numai trei forme fundamentale.

Acestea se pot stabili prin următoarele două reguli :

— ciclurile A și B pot fi legate *cis* sau *trans*, ciclurile B și C totdeauna *trans*, iar ciclurile C și D, de obicei *trans*, dar uneori și *cis* ;

— grupele metil angulare de la atomii de carbon 10 și 13, atomul de hidrogen de la atomul de carbon 8 și catena laterală de la atomul de carbon 17 se găsesc în poziția *cis*, adică au configurația β.

Legarea între ele în *forma scaun* a celor trei inele ciclohexanice este cea mai stabilă.

Cu tot numărul mare de izomeri s-a reușit sinteza unor steroizi unitari din punct de vedere steric. Astfel, începînd cu sinteza totală a *equileninei* (*Bachmann*, 1939), în decursul ultimilor două decenii s-a reușit sinteza totală a multor steroizi importanți, ca de exemplu, sinteza oestronei (*Miescher*, 1948, *Johnson*, 1950), androsteronei (*Robinson*, 1951, *Johnson*, 1953) colesterolului (*Woodward*, 1951), cortizonei (*Woodward*, 1951).

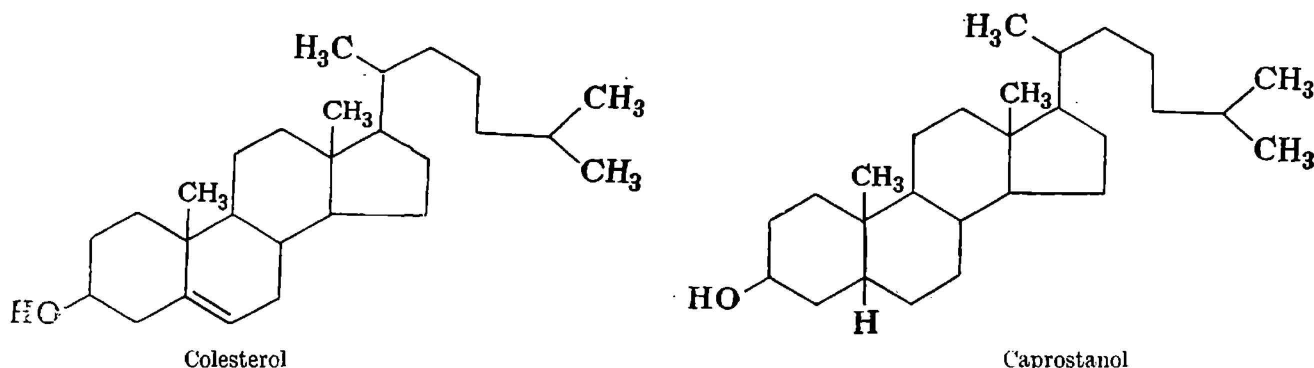
ZOOSTEROLI

Colesterolul, $C_{27}H_{45}OH$, reprezentantul cel mai important al zoosterolilor, este componentul principal al calculilor biliari, din care a fost izolat pentru prima dată încă în 1775 (*Conradi*). În stare liberă sau sub formă de esteri, colesterolul se găsește în toate celulele: în măduva spinării, creier, nervi, glande suprarenare, gălbenuș de ou, untură de pește etc. În condiții patologice apare în pereții vaselor (arteroscleroza) și în calculii biliari.

Colesterolul este o substanță cristalină, cu p.t.149 °C, insolubilă în apă, dar solubilă în alcool, eter și cloroform.

În organism, colesterolul reprezintă materia primă pentru numeroase alte steroide : acizi biliari, hormoni corticosuprarenali, vitamina D.

Bacteriile intestinale reduc colesterolul în *caprostanol* (denumit înainte *coprosterol*) :



Colesterol Caprostanol

Spre deosebire de colesterol, caprostanolul are un sistem ciclic saturat.

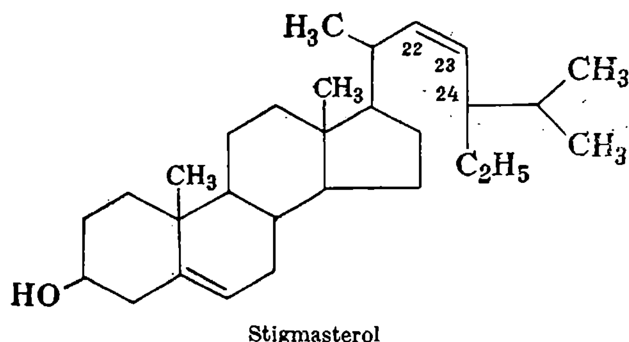
Caprostanolul este un stereoizomer al *colestanolului*, deosebindu-se de acesta prin configurația atomului de carbon 5, la fel cum se deosebesc și hidrocarburile saturate de la care derivă acești doi alcooli saturați, anume *coprostanul*, în care cele două cicluri A și B se găsesc în poziția *cis*, și *colestanul*, în care cele două cicluri A și B se găsesc în poziția *trans*.

În steroide, ciclurile B și C, cum și C și D se găsesc în poziția *trans*.

În afară de stereoizomeria steroidelor determinată de configurația atomului de carbon 5, după care se împart steroidele în *seria normală* (cînd ciclurile A și B sînt legate în poziția *cis*) și *seria alo* (cînd ciclurile A și B sînt legate în poziția *trans*), mai există o stereoizomerie a steroidelor determinată de configurația atomului de carbon 3, respectiv de orientarea grupei $-OH$ legată de acest atom de carbon, care poate fi α dau β față de grupa $-CH_3$ legată de atomul de carbon 10. De exemplu, la colesterol și la colestanol, grupa $-OH$ are orientarea β.

FITOSTEROLI

Stigmasterolul, $C_{29}H_{47}OH$, cel mai cunoscut dintre fitosteroli, se obține din uleiul de soia. Structura lui se deosebește de cea a colesterolului prin structura catenei laterale, care conține o dublă legătură (între atomii de carbon 22 și 23 și printr-o grupă etil (la atomul de carbon 24) :



Stigmasterol

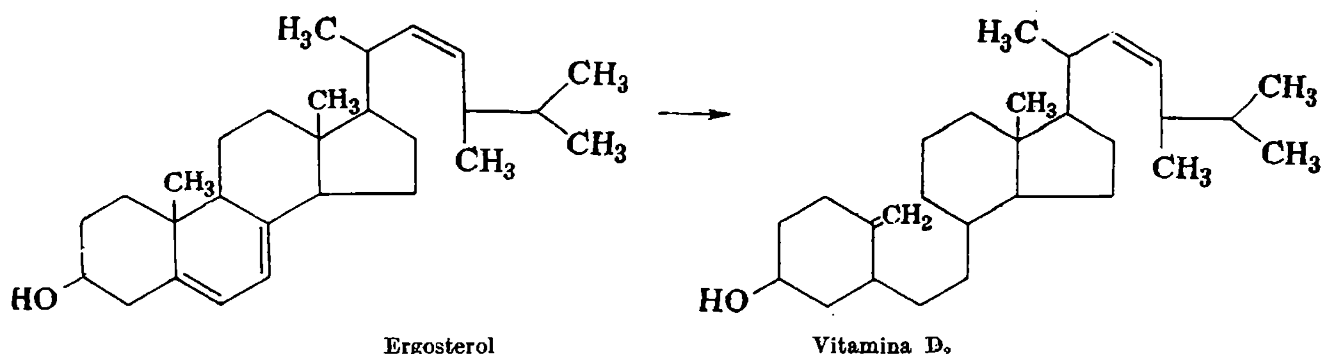
El este punctul de plecare pentru sinteza unor hormoni steroidici.

MICOSTEROLI

Ergosterolul, $C_{28}H_{43}OH$, este cel mai important micosterol, datorită ușurinței lui de a se transforma în vitamina D_2. El se găsește în drojdia de bere.

Structural, se deosebește de colesterol, prin prezența în plus a două duble legături, cum și a unei grupe metil (în locul atomului de hidrogen de la carbonul 24).

Vitamina D_2 *(calciferolul)* a fost obținută pentru prima dată prin fotoliza ergosterolului (*Windaus*, 1932). Ea nu mai conține în moleculă ciclul B, ci o dublă legătură între atomii de carbon din pozițiile 10 și 19. Prin urmare, sub influența luminii ultraviolete s-a produs, în final, izomerizarea scheletului steroidic :



Ergosterol   Vitamina D_2

De aceea, ergosterolul este considerat *provitamina D_2*.

Vitamina D_2 se găsesște în cantități mari în ficatul unor pești marini, apoi în lapte, gălbenuș de ou etc. Este o substanță cristalină cu p.t. = 115—116 °C, optic activă. Se folosește pentru combaterea rahitismului. Ea face parte din seria vitaminelor D.

Vitamina D_1 s-a dovedit a fi o combinație moleculară între vitamina D_2 și *lumisterolul*, care are același sistem de legătură ca și ergosterolul, deosebindu-se numai prin orientarea (în poziția α) a grupei metil de la atomul de carbon 10.

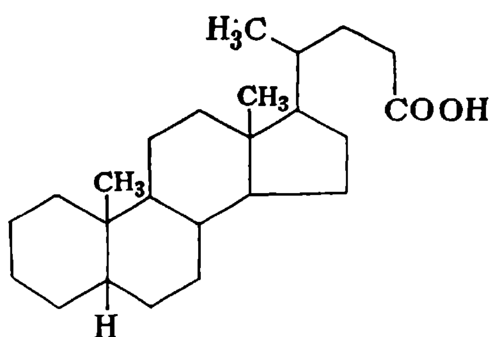
Vitamina D_3 se deosebește structural de vitamina D_2 prin faptul că în catena laterală nu există dubla legătură la atomul de carbon 22 și nici grupa metil la atomul de carbon 24. Este o substanță cristalină cu p.t. 82—84°C, care se poate obține și pe cale de sinteză. Activitatea ei biologică întrece aceea a vitaminei D_2.

Vitamina D_4 se poate obține pe cale de sinteză, din 22-dihidroergosterol. Deși structural corespunde celorlalte două vitamine D, are o acțiune antirahitică mai redusă.

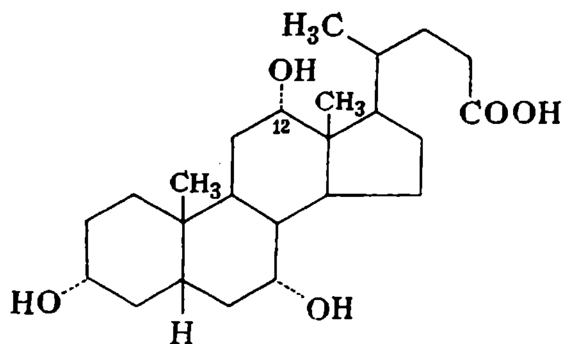
ACIZI BILIARI

Acizii biliari sînt compuși înrudiți structural cu colesterolul, care se găsesc în fiere, legați de anumiți amino-acizi (ca de exemplu glicocol sau taurină), sub formă de compuși peptidici; scindarea lor de acești amino-acizi se face prin hidroliză.

Acizii biliari sînt derivaţi ai *acidului colanic*, $C_{23}H_{39}$—COOH, care nu s-a descoperit încă în natură, şi anume s-au dovedit a fi hidroxi-derivaţi ai acestui acid. Ca exemple de acizi biliari se menţionează *acidul colic* (*acidul 3,7, 12-trihidroxicolanic*), *acidul desoxicolic* (*acidul 3,12-dihidroxicolanic*) şi *acidul litocolic* (*acidul 3-hidroxi-5-colanic*).



Acid colanic



Acid colic
(acid 3,7,12-trihidroxicolanic)

Toţi aceşti acizi sînt optic activi (dextrogiri). Prin reducere trec în acid colanic.

Importantă este funcţiunea fiziologică a acizilor biliari. Ei au proprietatea de a emulsiona substanţe insolubile în apă, în special grăsimi, respectiv acizi graşi, favorizînd astfel scindarea enzimatică a acestora. În afară de aceasta, au acţiune activantă, astfel încît au importanţă fiziologică considerabilă în digestie şi absorbţia lipidelor.

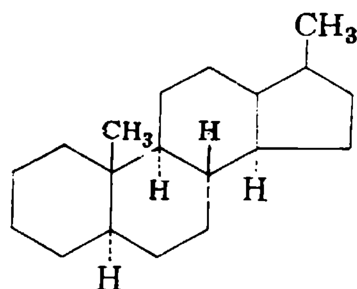
HORMONII SEXUALI

Prin hormonii sexuali se înţeleg substanţele active, secretate de glande cu secreţie internă (testicule sau ovare) care controlează creşterea şi funcţionarea organelor de reproducere şi determină apariţia şi dezvoltarea caracterelor sexuale secundare.

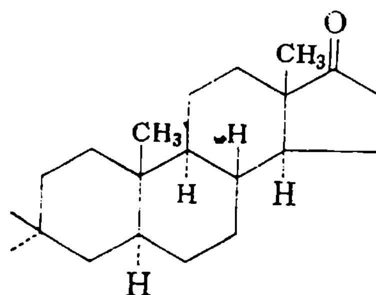
Din punctul de vedere al acţiunii fiziologice se deosebesc : *hormoni masculini* şi *hormoni feminini*. Ei au structura unor steroide, deosebindu-se numai prin anumite amănunte structurale caracteristice.

Hormonii masculini (androgeni) au fost izolaţi pentru prima dată din urina de bărbat, şi anume, *androsterona* şi *5-dehidroandrosterona*, (*Butenandt* 1934), combinaţii cristaline care sînt derivaţi ai hidrocarburii

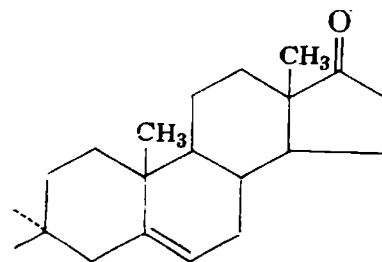
androstan. Ei conțin la atomul de carbon 17 o grupă cetonică și nu o catenă laterală.



Androstan



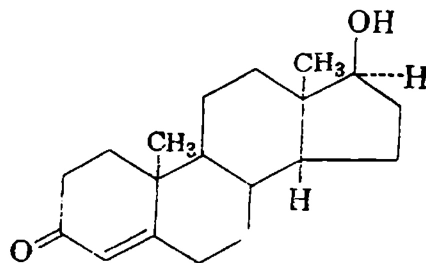
Androsteronă
(3-hidroxiandrostan-17-onă)



5-Dehidroandrosteronă
(3-hidroxiandrost-5-en-17-onă)

Mult mai activ s-a dovedit un alt hormon extras pentru prima dată din testicule de taur, nume *testosterona* (*Laquer*, 1935). El este considerat hormonul sexual masculin propriu-zis.

Structura testosteronei a fost stabilită prin sinteză parțială din 5-dehidroandrosteronă (*Butenandt* și *Ruzicka*). Molecula ei conține o grupă alcoolică (la atomul de carbon 17), o grupă cetonică (la atomul de carbon 3) și o dublă legătură alchenică (în poziție conjungată față de grupa CO).



Testosteronă
(17-hidroxiandrost-4-en-5-onă)

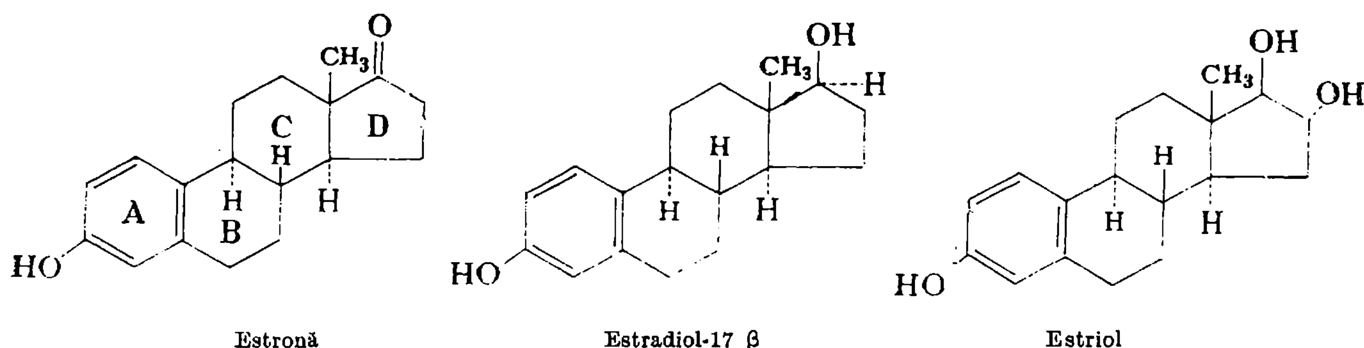
Testosterona este o substanță cristalină, insolubilă în apă, dar solubilă în dizolvanți organici și ulei. Ea este folosită în medicină sub forma propionatului său (la atomul de carbon 17).

Din urină și extract testicular au fost izolați și alți compuși cu activitate androgenă, dar mai slabă.

Hormonii femenini sînt de două tipuri: *estrogeni* și *gestogeni*.

Hormonii estrogeni sau *foliculari* au fost izolați pentru prima dată din urina de femeie gravidă, și anume: *estrona* (concomitent de *A. Butenandt* și *E. A. Doisy*, 1929) și *estriolul* (*C. F. Marrian*, 1930). Din urina de iapă gestantă au fost izolați apoi alți doi hormoni estrogeni (*equilina* și *equilenina*). Toți acești hormoni derivă de la hidrocarbura *estran* (care se deosebește de androstan prin lipsa grupei metil la atomul de carbon 10); ei conțin însă un nucleu aromatic (A), iar grupa—OH de la atomul

de carbon 3 are caracter de fenol. La atomul de carbon 17 se găsește o grupă hidroxil, respectiv carbonil. Dintre cei trei hormoni estrogeni mai importanți, *estrona*, *estradiolul*-17β și *estriolul* :

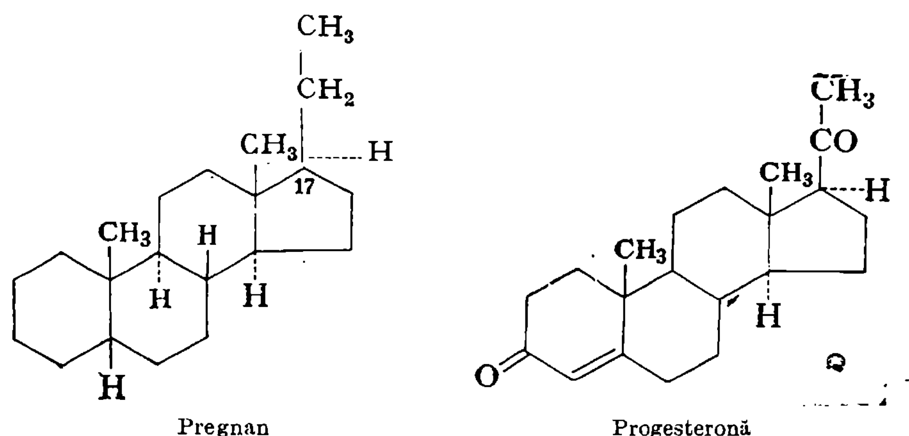


Estronă Estradiol-17 β Estriol

cel mai activ este estradiolul-17β ; el este considerat hormonul sexual propriu-zis.

Hormonul gestogen este produs de corpul galben al ovarului (*corpus luteum*). Izolarea lui a fost realizată în 1934, concomitent de patru grupe de cercetători (*A. Butenandt*, *W. A. Allen*, *H. K. Slotta* și *A. Wettstein*). Din corpul galben au fost izolate două substanțe, din care numai una este activă, anume *progesterona*.

Progesterona este un derivat al hidrocarburii *pregnan*, care] conține o grupă etil legată la atomul de carbon 17 :



Pregnan Progesteronă

Este o cetonă nesaturată. Sinteza ei parțială a fost realizată din stigmasterol și din colesterol.

Progesterona este necesară pentru menținerea sarcinii.

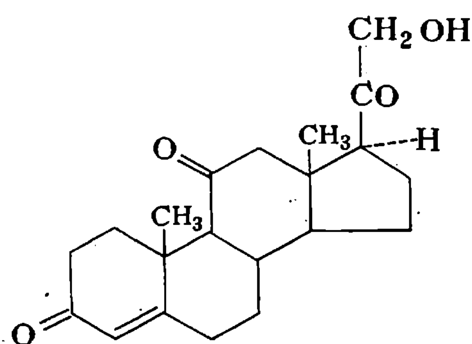
HORMONII CORTICOSTEROIZI

Glandele suprarenale sînt alcătuite din două părți distincte : măduva și scoarța (cortexul). Măduva glandelor suprarenale produce adrenalina (v. „Amino-fenoli"), iar din cortex au fost izolați pînă în prezent șapte

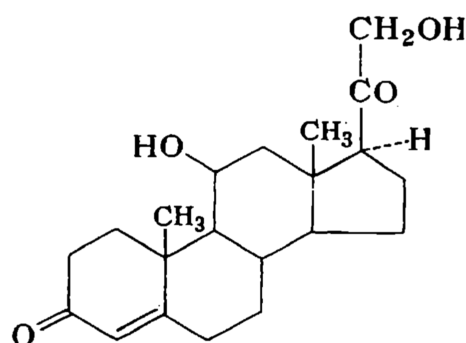
hormoni corticosteroizi. Producerea acestor hormoni este influențată de hormonul adrenocorticotrop (ACTH), secretat de hipofiză.

Rolul lor este deosebit de important în procesele metabolice din organism. Lipsa lor produce, de aceea, turburări grave, ca de exemplu, maladia lui Addison. La animale, extirparea glandelor suprarenale poate conduce chiar la moarte.

Toți hormonii corticosteroizi sînt derivați nesaturați, oxigenați, ai pregnanului; ei conțin o grupă cetonică la atomul de carbon 3, conjugată cu o dublă legătură, cum și o grupă cetonică la atomul de carbon 20, după cum se vede din formulele *11-dehidrocorticosteronei* și *corticosteronei* :



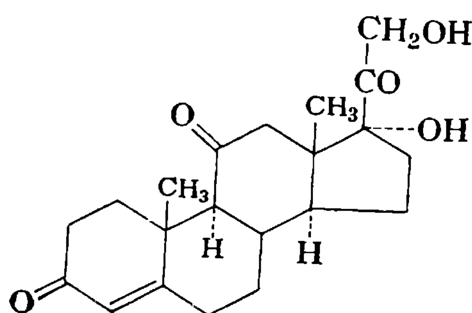
11-Dehidrocorticosteronă



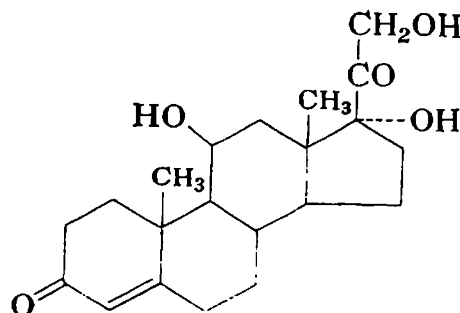
Corticosteronă

S-a constatat că prezența unui atom de oxigen în plus (ca grupă hidroxil sau carbonil) la atomul de carbon 11 are acțiune asupra metabolismului hidraților de carbon (mărește concentrația glucozei în sînge), iar prezența unei grupe —OH în poziția 17 are un efect antiinflamatoriu. Hormonii fără oxigen la atomul de carbon 11 au un efect asupra bilanțului substanțelor minerale, electroliți și apă.

Cortizona (*17α-hidroxi-11-dehidrocorticosterona*) și *cortizolul* sau *hidrocortizona* (*17α-hidroxicorticosterona*) :



Cortizonă

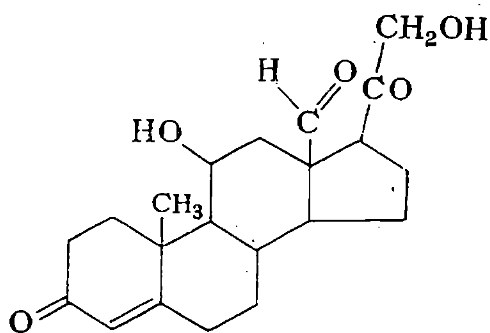


Cortizol (hidrocortizonă)

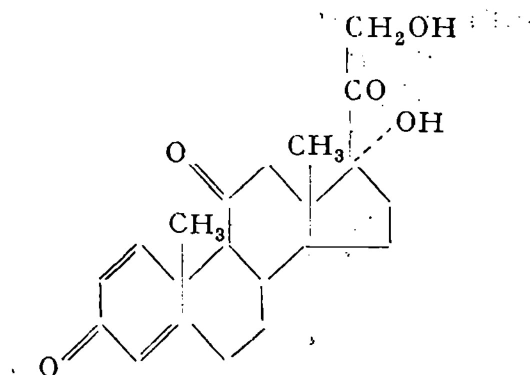
se obțin astăzi pe cale biochimică din progesteronă. Ei au deosebită importanță terapeutică în cazul artritei reumatice acute, în oftalmologie, în unele boli de piele etc.

Alţi doi corticoizi importaţi sînt *aldosterona* şi *prednisona*, care au fost izolaţi din glandele suprarenale ale unor vite.

Aldosterona conţine o grupă aldehidică în locul grupei metil la atomul de carbon 13. Prednisona se deosebeşte de cortizonă prin prezenţa unei duble legături suplimentare în poziţia 1,2 din ciclul A; este deci Δ^1-dehidrocortizona.



Aldosteronă

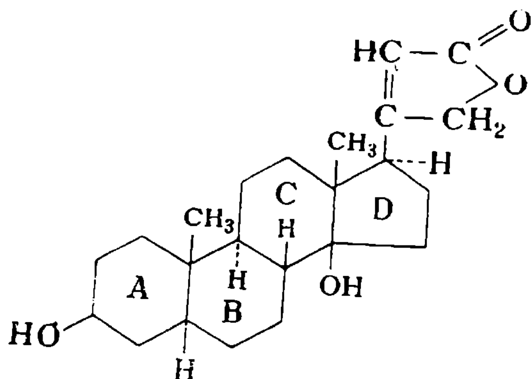


Prednisonă

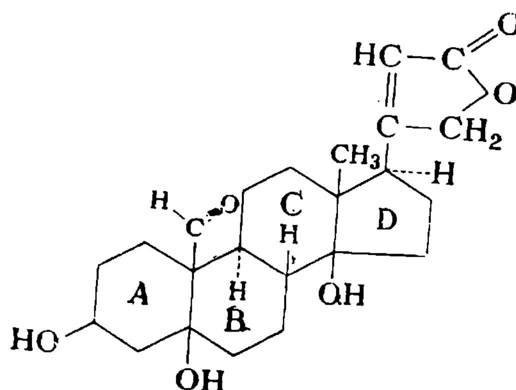
Prednisona se poate obţine din cortizonă, sub acţiunea unor microorganisme. Acţiunea ei este mai intensă decît a cortizonei.

GLICOZIDE CARDIOTONICE ŞI SAPONINE

Saponinele cardiotonice sînt compuşi de origine vegetală care au acţiune asupra muşchilor inimii. Cei mai importanţi se extrag din plante făcînd parte din diferite genuri de *Digitalis*. Prin hidroliză (acidă sau enzimatică) glicozidele cardiotonice dau zaharuri şi agliconi cu structură steroidă, denumiţi *genine*. Geninele celor trei glicozide izolate din *Digitalis lanata*—anume *digitanidele A*, *B* şi *C*—sînt : *digitoxigenina*, *gitoxigenina* şi *digoxigenina*. Ele au structură înrudită cu *strofantidina*, care este genina rezultată prin hidroliza unor glicozide cardiotonice obţinute din *Strophanthus kombé* :



Digitoxigenină



Strofantidină

Aceste genine au drept catenă laterală un inel γ-lactonic α, β-nesaturat.

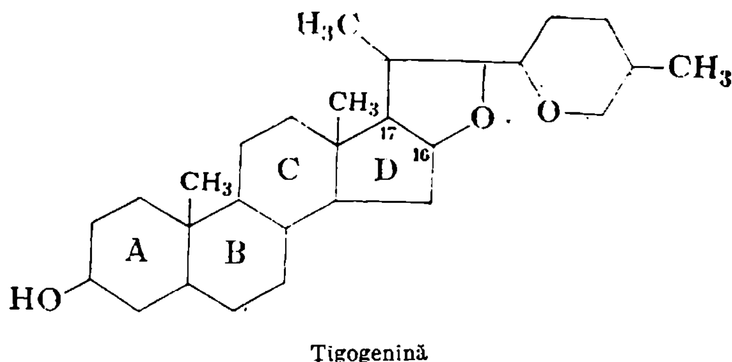
Strofantidina conține în plus față de digitoxigenina o grupă —OH la atomul de carbon 5, cum și o grupă aldehidică în locul grupei metil legate la atomul de carbon 10.

Saponinele sînt compuși glicozidici, de origine vegetală, care se dizolvă coloidal în apă formînd un fel de spumă. Introduse în sînge animal ele sînt foarte toxice ; toxicitatea lor se bazează pe acțiunea puternic hemolitică (distrug globulele roșii ale sîngelui).

Agliconii saponinelor, denumiți *sapogenine*, sînt de două tipuri diferite din punct de vedere structural : un tip este triterpenic, celălalt, steroidic.

Dintre sapogeninele de tip steroidic trebuie menționate : *digitogenina*, *gitogenina* și *tigogenina* ; ele se obțin prin hidroliză acidă a saponinelor extrase din specii de digitală (*Digitalis purpurea* și *D. lanata*), anume din *digitonină*, *gitonină* și *tigonină*.

Toate sapogeninele au un schelet de 27 atomi de carbon avînd aceeași catenă laterală condensată la atomii de carbon 16 și 17, ca de exemplu :



Tigogenină

POLITERPENOIDE

Cauciucul natural. Este o substanță care se găsește în sucul lăptos (*latex*) aflat în tulpina unor arbori tropicali, cum este hevea (*Hevea braziliensis*), care formează păduri naturale sau plantate, în Brazilia, Indonezia, Malaezia etc. Pentru colectarea latexului se crestează scoarța arborilor ; latexul se scurge și se adună în vase legate de arbori. Cauciucul se găsește în latex sub formă de dispersie coloidală, în proporție de circa 35% (restul îl constituie circa 60% apă, cantități mici de rășini, ceruri, proteine și substanțe minarele). Dintr-un arbore de cauciuc se pot extrage anual, în medie, 20 kg cauciuc, timp de 20 ani.

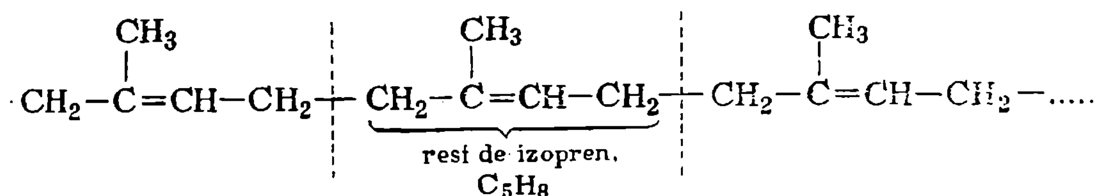
În U. R. S. S. se cultivă unele specii de plante, cum este *Taraxacum kok-sagîz*, care de asemenea conține cauciuc. În aceste plante, cauciucul se află în rădăcină și se izolează prin tratarea acesteia cu hidroxid de sodiu. Conținutul de cauciuc în rădăcină este în medie de 7—10%, ajun-

gînd în unele cazuri chiar la 28%. Cauciucul obţinut din aceste plante are aceleaşi calităţi ca şi cel produs de hevea.

Obţinerea cauciucului natural. După procedeul vechi se împlîntă în masa de latex o lopată de lemn, de care, după evaporarea la cald, se prinde cauciucul brut. Operaţia se repetă de mai multe ori pînă cînd se depune pe lopată o cantitate mai mare de cauciuc, ca un ghem. Produsul obţinut este cunoscut sub numele de *paracauciuc*.

În procedeele moderne, cauciucul se obţine prin coagularea latexului cu acid acetic sau acid formic. După coagulare se îndepărtează impurităţile, iar cauciucul obţinut este tras în foi, care sînt spălate şi apoi uscate fie numai la aer, fie în fum de lemn la circa 60 °C (în vederea apărării materialului de oxidare şi mucegăire). De multe ori se utilizează direct latexul (ca atare san concentrat); pentru conservare, acesta trebuie în prealabil stabilizat (prin adaosuri de substanţe alcaline).

Structura cauciucului. Cauciucul este o hidrocarbură nesaturată polimerizată, cu formula brută (C_5H_8) , în care *n* are o valoare foarte mare. El este un produs de polimerizare a izoprenului, adică un *poliizopren* :

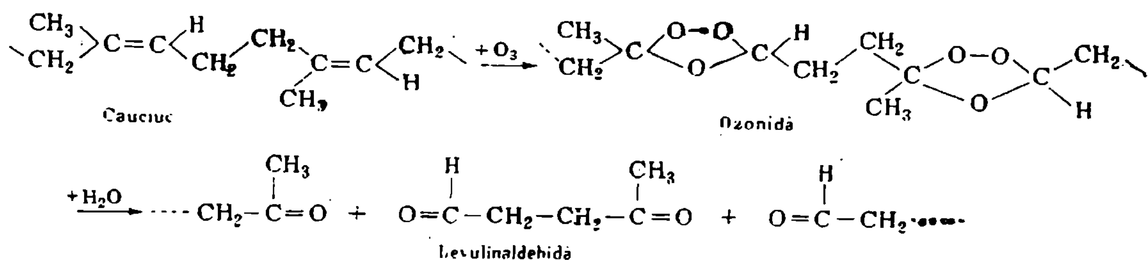


Prin urmare, cauciucul natural nu este un produs unitar, ci un amestec polimer-omolog de hidrocarburi cu masă moleculară foarte mare. La cauciucul de *Hevea*, masele moleculare sînt cuprinse între 50 000 şi 3 000 000).

Macromoleculele de cauciuc conţin şi duble legături C=C. Cercetări moderne au arătat că la toate aceste duble legături configuraţiile sînt *cis*.

Catene poliizoprenice cu configuraţie *trans* a dublelor legături se întîlnesc la *gutapercă*, care se obţine din latextul de *Palachium* (din Indonezia, Malaezia) şi la *balata*, care se obţine din latexul de *Mimusops-Balata* (America de Sud).

Poziţia dublelor legături a fost stabilită de *Harries*, care a supus cauciucul unei degradări cu ozon pînă la levulinaldehidă :



Proprietăți. Cauciucul în stare brută este gălbui și semiopac. Menținut la o temperatură scăzută (sub + 10 °C), el devine opac, albicios și neelastic. Această transformare este datorită unei cristalizări parțiale a cauciucului. Încălzit, el își recapătă proprietățile inițiale.

Cea mai importantă proprietate a cauciucului este *elasticitatea*, adică el se poate alungi de 7—8 ori sub acțiunea unei forțe exterioare, relativ slabe, revenind la dimensunile inițiale cînd forța nu se mai aplică. Cauza elasticității cauciucului este forma încolăcită a macromoleculelor. Dacă se îndepărtează forța mecanică exterioară care menține întins cauciucul, respectiv moleculele sale, acestea se strîng din nou reluînd forma lor încolăcită.

La temperatură ridicată, cauciucul devine plastic și lipicios.

Cauciucul este insolubil în dizolvanți polari (apă, alcool, acetonă), dar se dizolvă bine în benzen, benzină, sulfură de carbon etc. Cauciucul introdus într-unul din acești dizolvanți, înainte de dizolvare se îmbibă și se umflă; soluția de cauciuc este vîscoasă.

Expus mai mult timp la aer, cauciucul devine lipicios și pierde din elasticitate. Pentru a împiedica acest fenomen (datorit unei autoxidări), se adaugă anumite substanțe în masa de cauciuc brut (antioxidanți).

Datorită unei duble legături în fiecare rest de izopren, cauciucul poate da reacții de adiție. Astfel, prin hidrogenare catalitică rezultă *hidrocauciucul*, $(C_5H_{10})_n$, care are caracter saturat.

Dintre reacțiile chimice ale cauciucului, cea mai importantă este reacția cu sulful. Ea constituie partea importantă a procesului de prelucrare a cauciucului : *vulcanizarea*. Pentru aceasta, cauciucul se încălzește la 130—140 °C cu un adaos mic de sulf (aproximativ 4%).

În afară de această *vulcanizare la cald* se poate efectua și o *vulcanizare la rece*, tratînd cauciucul cu soluții de protoclorură de sulf, S_2Cl_2, în benzină sau sulfură de carbon. Sulful formează cu cauciucul o combinație stabilă.

Prin vulcanizare, solubilitatea cauciucului față de unii dizolvanți se reduce, iar plasticitatea dispare aproape complet (cauciucul vulcanizat nu se mai înmoaie la cald, iar rezistența la rupere este mărită); din stare termoplastică, cauciucul trece într-o stare foarte elastică. Se pare că prin reacția de vulcanizare, catenele filiforme ale macromoleculelor de cauciuc se unesc între ele, din loc, în loc, prin punți de sulf. În modul acesta rezultă o rețea tridimensională relativ rară, care nu mai permite formarea cauciucului și mărește rezistența lui la rupere. Punțile prin atomii de sulf fiind însă rare, se menține posibilitatea trecerii moleculelor din forma încrețită în forma alungită, cînd se aplică o forță mecanică exterioară. De aceea, cauciucul vulcanizat este elastic.

Dacă vulcanizarea cauciucului se face cu cantități mari de sulf (30—40%), se obține uu produs cu o structură tridimensională rigidă, similară bachelitei, deci dur, neelastic și cu o rezistență mecanică mare. Acest produs, numit *ebonită*, este folosit ca izolant în electrotehnică.

În afară de *agentul de vulcanizare*, în masa de cauciuc se înglobează, înainte de vulcanizare, diferite substanțe care pot influența desfășurarea procesului de vulcanizare sau calitatea produsului urmărit. *Acceleratorii de vulcanizare* sînt substanțe adăugate în cantități mici (pînă la 1%), care au rolul de a micșora durata procesului, cum și a reduce procentul de sulf necesar vulcanizării; de asemenea, cauciucul rezultat este de calitate superioară. *Inhibitorii de autoxidare* împiedică îmbătrînirea cauciucului. Negrul de fum este un *material de umplutură*, care îmbunătățește mult calitățile mecanice ale caucicucului necesar fabricării anvelopelor și camerelor de automobile și avion. Tot materiale de umplutură, dar de culoare deschisă sînt: oxidul de zinc, oxidul de magneziu, carbonatul de calciu etc. Pentru realizarea cauciucurilor colorate se adaugă *coloranți* (pigmenți minerali sau coloranți organici).

Cauciucul sintetic. Din cauza marelui consum, producția de cauciuc natural nu mai putea satisface cerințele. Tehnica modernă necesită cantități crescînde de cauciuc pentru mecanizarea transporturilor, a mașinilor de lucru, pentru confecționarea cablurilor electrice, curelelor de transmisie, izolațiilor etc. De aceea, după primul război mondial s-au cercetat și perfecționat metodele de fabricație a unor compuși macromoleculari cu proprietăți asemănătoare cauciucului natural, din materii prime accesibile.

Indiferent de materia primă folosită pentru sinteză și de procedeul de polimerizare, fabricarea cauciucului sintetic cuprinde două etape:

a) prepararea produsului inițial polimerizabil (monomerul);

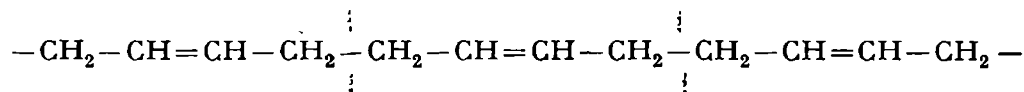
b) polimerizarea acestuia.

Unul din monomerii cel mai frecvent folosiți este butadiena.

Polimerizarea butadienei se face în prezența sodiului metalic. Produsul rezultat este cunoscut sub numele de *cauciuc Buna* (Germania), sau *cauciuc SK* (U.R.S.S..).

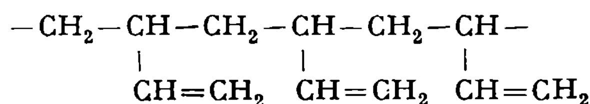
Se pot obține diferite calități de cauciuc sintetic, care se deosebesc între ele prin gradul de polimerizare. Amestecate cu negru de fum și vulcanizate, ele dau materiale cu proprietăți asemănătoare celor obținute din cauciuc natural.

Structura polimerilor de butadienă este complicată. Din cauza prezenței dublelor legături conjugate în molecula butadienei, polimerizarea poate decurge în pozițiile 1,4, cînd rezultă catene filiforme:



$$-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-$$

sau în pozițiile 1,2, cînd rezultă catene ramificate:



$$-CH_2-\underset{\displaystyle CH=CH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH=CH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH=CH_2}{\underset{|}{CH}}-$$

Din cauza dublelor legături din aceste poziții, ramificarea poate fi și mai înaintată. Avînd o structură atît de ramificată, cauciucul sintetic obținut prin procedeul polimerizării cu sodiu se poate prelucra greu.

O structură mai puțin ramificată se obține atunci cînd polimerizarea butadienei se face în emulsie sau la copolimerizarea butadienei

cu stiren sau cu α-metilstiren. Calitățile de cauciuc din butadienă-stiren sînt cunoscute sub numele de *Buna S* (Germania), *cauciuc SK-S* (U.R.S.S.), *cauciuc GR-S* (S.U.A.); ele sînt utilizate mai ales la confecționarea de anvelope.

La cauciucul butadienă-stiren, catena macromoleculelor are structura *trans*, din care cauză vulcanizarea se efectuează mai greu. De aceea, acest cauciuc se amestecă cu cauciucul natural.

Prin copolimerizarea butadienei cu acrilonitril a fost obținut un cauciuc sintetic, *cauciucul nitril*, denumit *Buna N* sau *perbunan* (Germania), care prezintă bune calități mecanice și stabilitate față de uleiuri și hidrocarburi alifatice.

Sub acțiunea litiului fin divizat sau a unor catalizatori Ziegler, s-a reușit obținerea *poliizoprenului*. Produsul de polimerizare conține 92—94% grupe izopren în forma *cis*, ca la cauciucul natural.

Policloroprenul este un cauciuc care conține clor în compoziția sa. Materia primă este acetilena, care se transformă în vinilacetilenă și, mai departe, în cloropren (2-clorbutadienă):

$$HC{\equiv}CH + HC{\equiv}CH \rightarrow \underset{\text{Vinilacetilenă}}{HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2} \xrightarrow{+HCl} \underset{\text{Cloropren}}{H_2C{=}\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2}$$

Prin polimerizarea în emulsie a cloroprenului rezultă policloroprenul:

$$-CH_2-\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2- \vdots -\underbrace{CH_2-\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2}- \vdots - CH_2-\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2-$$

cunoscut sub numele de *neopren* (S.U.A.), sau *sovpren* (U.R.S.S.).

Vulcanizarea policloroprenului nu se face cu sulf, ci cu oxizi de magneziu și de zinc. Cauciucul sintetic vulcanizat prezintă proprietăți mecanice similare celor ale cauciucului natural vulcanizat.

Există și alte calități de cauciucuri sintetice.

Pentru țara noastră, care dispune de însemnate cantități de petrol și gaze naturale, una din principalele obiective de chimizare a acestora este producția de cauciuc sintetic. La Combinatul de cauciuc sintetic și produse chimice de pe lîngă orașul Gh. Gheorghiu-Dej se produce cauciuc sintetic butadien α- metilstirenic.

Butadiena se obține din *n*-butan cum și din fracția butan-butene provenită de la gazele de cracare ale produselor petroliere. α-Metilstirenul se prepară prin dehidrogenarea catalitică a izopropilbenzenului rezultat din benzen și propenă, produse obținute în rafinării.

PARTEA A ŞASEA
COMBINAŢII HETEROCICLICE

După cum s-a arătat, combinaţiile heterociclice conţin, pe lîngă atomii de carbon, şi atomi ai altor elemente drept componenti ai ciclului (*heteroatomi*). Elementele care apar cel mai des în combinaţiile heterociclice sînt oxigenul, azotul şi sulful.

Există foarte multe substanţe cu cicluri heteroatomice. Astfel, anhidridele ciclice sau lactonele conţin heterocicluri în moleculă.

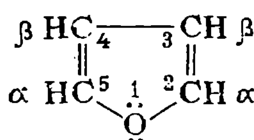
După comportarea chimică, aceste combinaţii heterociclice se aseamănă cu combinaţiile carbociclice cu structură analogă.

Heterociclurile cu cinci şi şase atomi sunt cele mai stabile, deoarece sînt cicluri cu tensiunile cele mai mici. Unele heterocicluri cu cinci şi şase atomi conţin duble legături conjugate şi se caracterizează prin proprietăţi aromatice, care îi apropie de benzen (favorizează reacţiile de substituţie, în comparaţie cu cele de adiţie). De aceea, aceste heterocicluri ocupă un loc aparte printre celelalte heterocicluri, după cum şi benzenul ocupă un loc aparte printre celelalte carbocicluri.

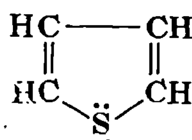
Caracterul aromatic întîlnit la heterocicluri de cinci atomi cu două duble legături şi la heterocicluri de şase atomi cu trei duble legături este datorit prezenţei electronilor π, care, ca şi în cazul benzenului, se găsesc conjugaţi între ei, ceea ce imprimă sistemului o deosebită stabilitate. Sistemul de şase electroni π conjugaţi în ciclu, caracteristic stării aromatice (*sextet aromatic*), se întîlneşte, de exemplu, la heterocicluri de tipul piridinei, ai căror heterociclu este format din cinci atomi de carbon şi un atom de azot. Faptul că şi heterociclurile cu cinci atomi, cum este furanul, al cărui ciclu conţine un atom de oxigen, sau tiofenul, al cărui ciclu conţine un atom de sulf, prezintă caracter aromatic se explică prin existenţa la aceşti heteroatomi a unei perechi de electroni neparticipanţi *p*, care cu cei 4 electroni π ai dublelor legături formează orbitalii moleculari ai ciclului aromatic (sextetul aromatic).

Dintre combinaţiile heterociclice cu cinci atomi, mai importante sînt cele derivate din *furan*, *tiofen* şi *pirol*, iar dintre combinaţiile heterociclice

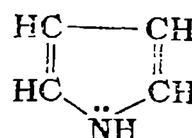
cu şase atomi, mai importante sînt cele derivate din *piran* şi *piridină* :



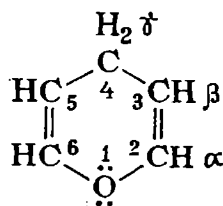
Furan



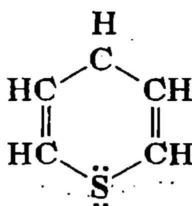
Tiofen



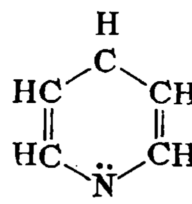
Pirol



Piran



Tiopiran



Piridină

Există şi *combinaţii poliheteroatomice*, adică combinaţii care conţin mai mulţi heteroatomi. Astfel, se menţionează drept combinaţii poliheteroatomice cu cicluri de cinci atomi : *azolii*, care conţin, pe lîngă un atom de azot, un atom de oxigen (*oxazoli*), sau de sulf (*tiazoli*), sau chiar de azot (*diazoli*), iar dintre combinaţiile poliheteroatomice cu cicluri de şase atomi, *azinele* care, analog azolilor, conţin, pe lîngă un atom de azot, un atom de oxigen (*oxazine*), sau de sulf (*tiazine*), sau chiar de azot (*diazine*).

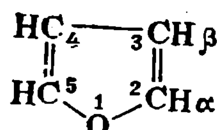
Pentru numerotarea atomilor din heterociclu se notează heteroatomul cu cifra 1 ; în cazul ciclurilor poliheteroatomice, ca atom de plecare se consideră, în ordine descrescîndă : O, S, N.

COMBINAŢII HETEROCICLICE CU CICLURI DE CINCI ATOMI

CICLURI DE CINCI ATOMI MONOHETEROATOMICE

GRUPA FURANULUI

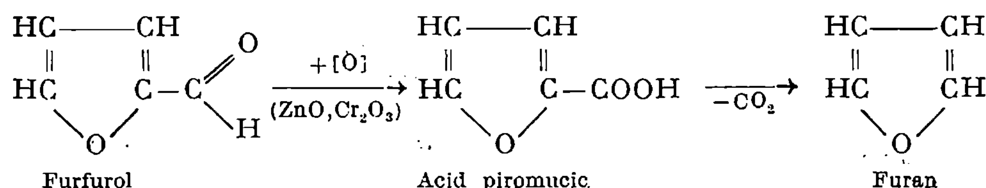
Furanul este reprezentantul grupei care cuprinde combinaţiile heterociclice cu un ciclu de cinci atomi, dintre care unul este un atom de oxigen.



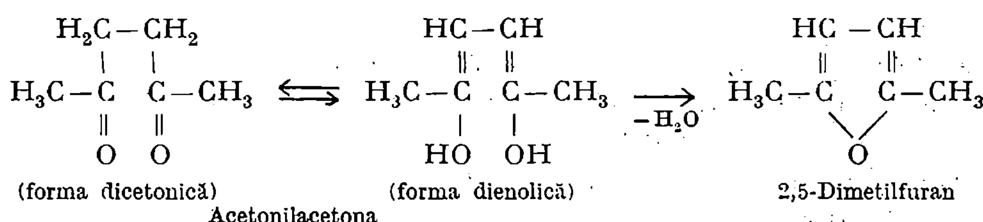
Furan

Un asemenea ciclu se întîlnește și în furanoze (v. „*Hidrați de carbon*"). Furanul se găsește, împreună cu alți derivați, în fracțiunile ușoare din gudroanele de la distilarea lemnului.

Furanul se poate obține și din *furfurol*. Acesta, prin oxidare catalitică (ZnO/Cr_2O_3), la 400°C, este trecut în acid piromucic, care, prin încălzire, se decarboxilează formînd furan :



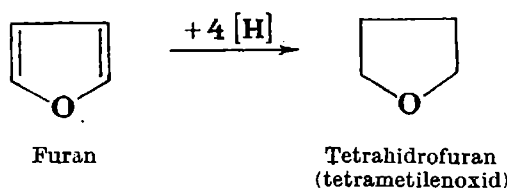
Derivații furanului se pot prepara prin încălzirea 1,4-dialdehidelor sau 1,4-dicetonelor cu un agent deshidratant, cum este P_2O_5 sau $ZnCl_2$:



Furanul este un lichid incolor, cu miros aromat asemănător cloroformului; fierbe la 31°C. Nu se dizolvă în apă, dar este miscibil cu dizolvanți organici. Are unele proprietăți asemănătoare benzenului, adică dă reacții de substituție, dar se comportă și ca o hidrocarbură nesaturată, adică dă reacții de adiție.

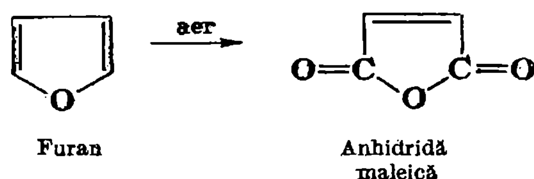
La furan, caracterul nesaturat alifatic mai pronunțat decît caracterul aromatic este datorit atomului de oxigen din ciclu. Acesta, fiind mai electronegativ, reține mai mult electronii săi neparticipanți, astfel încît aceștia participă într-o măsură redusă la formarea sextetului aromatic.

Furanul nu se hidrogenează decît cu multă greutate ; prin hidrogenare catalitică trece în *tetrahidrofuran* (*tetrametilenoxid*), un eter ciclic (de la 1,4-butandiol) :



folosit ca materie primă la fabricația fibrei sintetice nylon cît și ca dizolvant pentru unele rășini sintetice (de exemplu clorură de polivinil).

Furanul se oxidează cu ușurință, chiar la aer, cînd are loc o polimerizare. În prezență de catalizatori și la temperatură mai ridicată se transformă în anhidridă maleică :

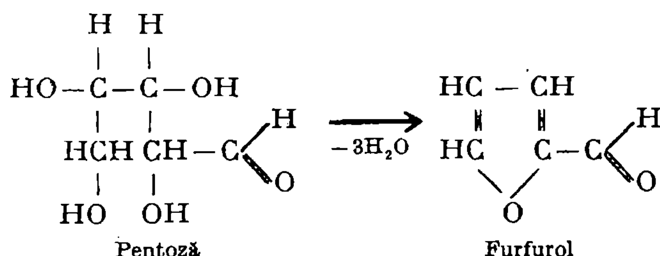


Față de acizi, furanul este foarte sensibil; acizii îl transformă în produse de polimerizare, substanțe amorfe de culoare închisă, insolubile. Această reacție apropie furanul de hidrocarburile nesaturate. Față de baze, furanul este stabil.

Caracteristic pentru furan este colorația verde pe care o capătă o surcică de lemn umezită în soluție de acid clorhidric și ținută apoi în vapori de furan.

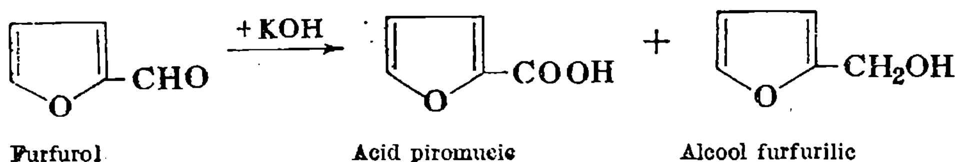
Furanul este o combinație cu importanță redusă. Foarte important este însă derivatul lui, *furfurolul*, materia primă pentru obținerea celor mai mulți derivați ai furanului.

Furfurolul, *furfuralul* sau *aldehida furfurilică*, se obține din coceni de porumb, coji de semințe de floarea soarelui etc., prin încălzire cu acizi diluați. Pentozanii care se găsec în aceste materii prime trec prin hidroliză în pentoze și, mai departe, în furfurol :

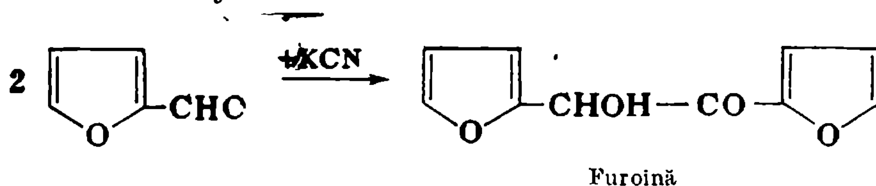


Furfurolul este un lichid incolor care fierbe la 161°C; la aer se colorează ușor în brun din cauza transformării în rășini.

În comportarea lui, furfurolul se aseamănă mult cu benzaldehida. (Prezența grupei aldehidice micșorează reactivitatea atomilor de hidrogen din ciclu, accentuînd prin aceasta caracterul aromatic.) Astfel, în prezența hidroxizilor alcalini, furfurolul trece într-un amestec de *acid piromucic* și *alcool furfurilic*; se produce o reacție de disproporționare de tip *Cannizzaro*, întîlnită la aldehidele aromatice :



Fiind o aldehidă, furfurolul ia parte la multe reacţii de condensare. De exemplu, în prezenţa cianurii de potasiu, furfurolul se condensează cu el însuşi, trecînd în *furoină* :



Furoină

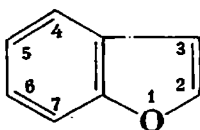
Această reacţie este de tipul condensării benzoice.

În mediul acid, furfurolul dă produse de condensare, colorate : cu anilina (roşu), cu benzidina (albastru), cu floroglucina (verde) etc. Aceste reacţii sînt folosite ca metode de identificare a furfurolului şi a pentozanilor.

Furfurolul este folosit ca dizolvant selectiv (pentru hidrocarburi aromatice) la rafinarea petrolului.

Reacţiile în care furfurolul se condensează cu fenolii prezintă importanţă pentru industria materialelor plastice. Răşinile de fenol-furfurolice obţinute prin condensarea materiilor prime, atît în mediu acid, cît şi în mediu bazic, sînt asemănătoare răşinilor fenol-formaldehidice. Ele au culoare închisă şi sînt folosite la confecţionarea pieselor pentru electrotehnică, ca liant pentru pietre abrazive, material de impregnare etc.

Cumarona are molecula formată dintr-un ciclu furanic condensat cu un ciclu benzenic; ea este un *α,β-benzofuran*.

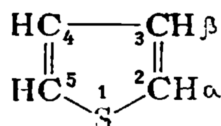


Cumaronă

Se găseşte în gudroanele cărbunilor de pămînt (în fracţiunile care distilă în jurul a 170°C). Se poate obţine şi pe cale de sinteză. Cumarona este un ulei incolor, stabil faţă de alcalii, dar care, sub acţiunea acidului sulfuric, se polimerizează cu uşurinţă. Răşina de cumaronă este un produs tehnic. Ca materie primă pentru prepararea ei se folosesc fracţiunile de gudroane bogate în cumaronă. Răşina de cumaronă este o pulbere albă, folosită la fabricarea unor lacuri.

GRUPA TIOFENULUI

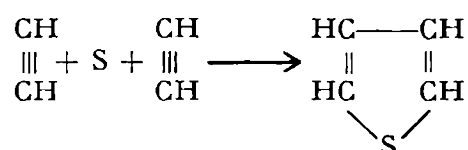
Tiofenul are o structură asemănătoare furanului, deosebindu-se de acesta prin heteroatomul ciclului, care este un atom de sulf.



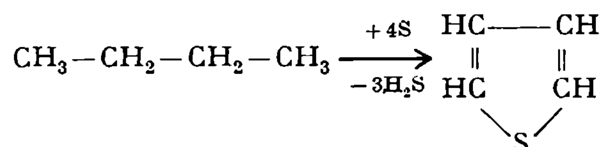
Tiofen

Tiofenul se găseşte, împreună cu benzenul, în gudroanele de cărbuni de pămînt. Pentru extragerea lui din gudroane nu se poate aplica metoda distilării fracţionate, deoarece tiofenul are un punct de fierbere foarte apropiat de cel al benzenului, deci distilă împreună cu acesta. Separarea lui de benzen se face pe baza diferenţei de comportare la sulfonare (tiofenul se sulfonează mai uşor decît benzenul), sau prin încălzire cu acetat de mercur, cînd formează un produs organo-mercuric din care se regenerează apoi tiofenul prin încălzire cu acid clorhidric.

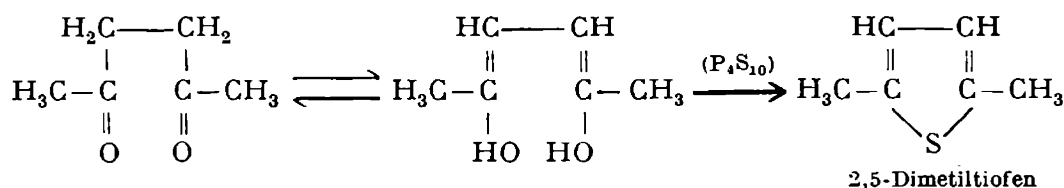
Tiofenul se mai poate obţine şi prin diferite metode de sinteză; de exemplu prin trecerea acetilenei peste pirită încălzită la 300°C, rezultă un condensat alcătuit în cea mai mare parte din tiofen:



Altă metodă este trecerea butanului (sau butenelor), împreună cu sulf, printr-un tub încălzit la circa 50°C:



Derivaţii tiofenului se pot obţine prin încălzirea 1,4-dialdehidelor sau 1,4-dicetonelor cu o sulfură de fosfor (P_4S_{10}):



Tiofenul este un lichid incolor, care fierbe la 84°C, nemiscibil cu apa; el are un miros caracteristic. Nu reacţionează cu acizi sau baze, dar este sensibil la oxidare.

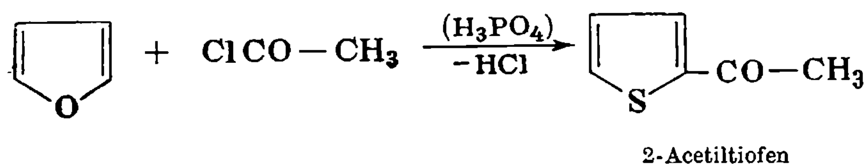
În comportarea chimică, se aseamănă cu benzenul.

Energia de aromatizare a tiofenului este mare (29 kcal/mol).

Caracterul aromatic mai accentuat al tiofenului faţă de furan este urmarea faptului că sulful, fiind mai puţin electronegativ, reţine mai puţin electronii săi neparticipanţi.

Tiofenul dă reacţii de substituţie: el se poate halogena, nitra, sulfona etc. La reacţiile de substituţie, reacţionează atomii de hidrogen din poziţia 2 şi 5 (poziţiile α), şi numai cînd aceştia sînt ocupaţi, cei din poziţia 3 sau 4 (poziţiile β).

Tiofenul se poate şi acetila prin tratare cu cloruri acide sau anhidride acide, în prezenţă de acid fosforic :

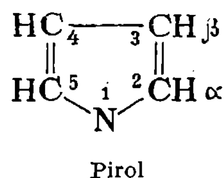


2-Acetiltiofen

Prin hidrogenare catalitică (în prezenţa de paladiu depus pe cărbune) tiofenul se transformă în *tetrahidrotiofen*. În condiţii energice de hidrogenare se produce eliminarea sulfului din moleculă şi rezultă o hidrocarbură saturată.

GRUPA PIROLULUI

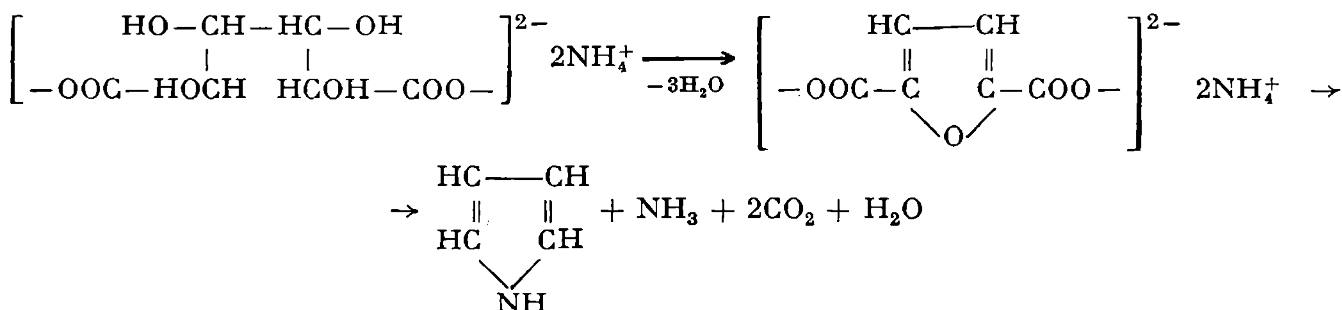
Pirolul este cea mai importantă combinaţie heterociclică cu cinci atomi ; heteroatomul ciclului este un atom de azot.



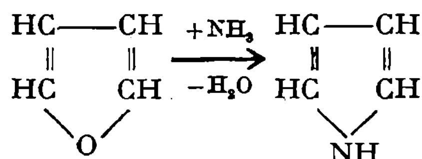
Pirol

Nucleul pirolic se găseşte în compoziţia hemoglobinei din sînge, a vitaminei B_{12}, a unor enzime, a clorofilei şi a unor alcaloizi, de exemplu a nicotinei. Numele pirol vine de la coloraţia roşie pe care o capătă o surcică de lemn îmbibată cu acid clorhidric şi ţinută în vapori de pirol. (În lb. greacă „*pyrros*" = roşu ca focul.)

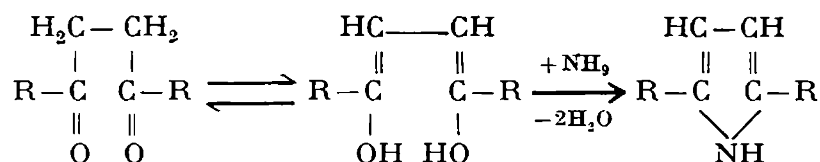
Pirolul se găseşte în gudroanele cărbunilor de pămînt şi în uleiul de la distilarea oaselor, din care se extrage prin distilare. El se poate obţine şi prin diferite metode de sinteză, ca de exemplu, încălzirea sării de amoniu a acidului mucic, cu glicerină, la circa 200°C :



Industrial, pirolul se obţine din furan şi amoniac :



Derivații pirolului se pot obține, similar derivaților furanului sau tiofenului, din 1,4-dicetone, prin încălzire cu amoniac:



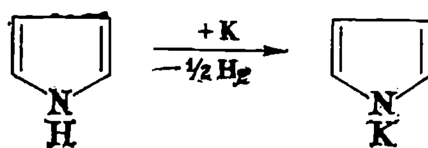
Pirolul proaspăt distilat este un ulei incolor, cu p. f. 130°C. Are miros caracteristic și este greu solubil în apă; la aer se colorează în roșu-brun. Față de alcalii este stabil. Acizii reacționează cu pirolul, producînd întîi o colorație roșie, apoi polimerizări (formare de rășini pirolice).

Pirolul, practic, nu are proprietăți bazice, deși conține în moleculă grupa >NH (de amină secundară); ca atare nu formează săruri stabile cu acizii.

Aceasta comportare se datorește conjugării electronilor neparticipanți ai atomului de azot cu electronii π din nucleu. Ca urmare, electronii atomului de azot nu mai sînt atît de liberi pentru a lega un proton și a forma o sare.

Pirolul are un caracter aromatic pronunțat, asemănîndu-se cu fenolii. Astfel, cu halogenii formează numai produse de substituție. Cu acidul azotic (în mediu de anhidridă acetică) formează mono- și dinitro-derivați. În reacțiile de substituție (halogenare, nitrare, sulfonare etc.) reacționează atomii de hidrogen de la atomii de carbon din pozițiile 2 și 5. Cînd aceste poziții α sînt ocupate, reacționează și pozițiile β.

Pirolul manifestă asemănare cu fenolul și în reacțiile care se produc la atomul de hidrogen din grupa >NH, care este un atom de hidrogen activ. El poate fi înlocuit cu un atom de metal, cînd pirolul se tratează direct cu un metal alcalin (sau cu hidroxid alcalin anhidru) și rezultă un *pirolat*:

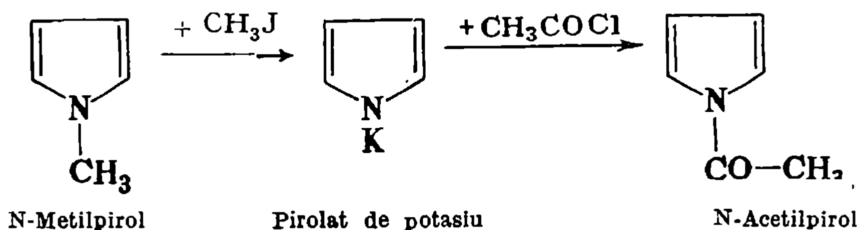


Pirolat de potasiu

Cu sodiu, reacția decurge mai lent decît în cazul potasiului.

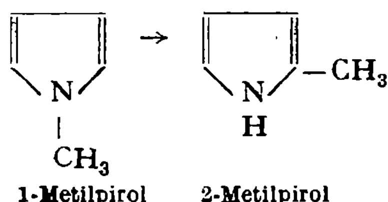
În anionul de pirolat se menține participarea perechii de electroni π de la atomul de azot, la sextetul electronic.

Pirolatul de potasiu reacționează cu apa, cu regenerarea pirolului; cu halogenuri de alchil se transformă în derivați N-alchilați, iar cu cloruri acide, în derivați N-acilați:

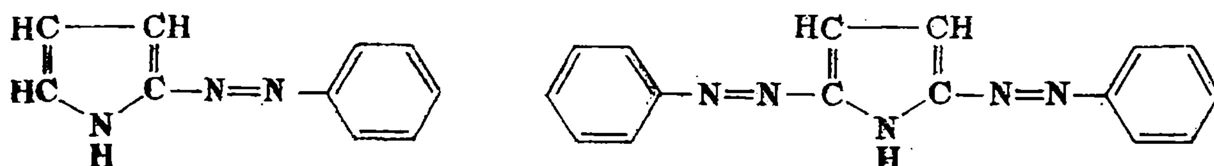


N-Metilpirol Pirolat de potasiu N-Acetilpirol

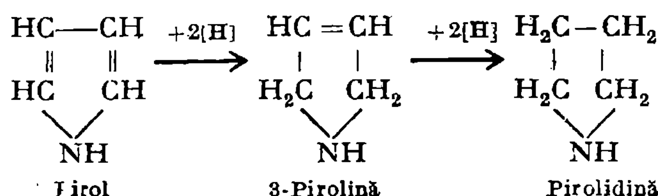
Prin încălzire, la circa 200°C, N-alchil-pirolul suferă o transpoziţie a alchilului şi rezultă 2-alchil-pirol, ca de exemplu :



Foarte interesantă este comportarea pirolului şi a derivaţilor săi faţă de sărurile de diazoniu ; ca şi în cazul fenolului, se produc reacţii de cuplare, cu formare de coloranţi azoici. Astfel, pirolul poate forma coloranţi monoazoici şi coloranţi diazoici care conţin grupele azoice în poziţiile 2 şi 5 (poziţiile α) :



Prin hidrogenare cu hidrogen activ (tratare cu acid acetic şi zinc), pirolul trece în *3-pirolină* (*dihidropirol*), iar prin hidrogenare catalitică, în *pirolidină* (*tetrahidropirol*) :

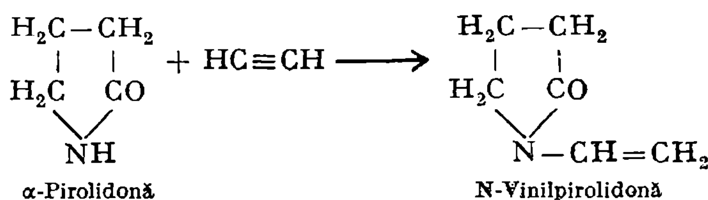


Spre deosebire de pirol, pirolina are caracter nesaturat ; în schimb, are un caracter bazic accentuat, ca şi pirolidina. Electronii neparticipanţi ai atomului de azot din molecula de pirolină nu mai iau parte la conjugarea cu electronii π.

Pirolina şi pirolidina au proprietăţile unei amine secundare alifatice. Pirolidina este un lichid cu miros de amoniac ; ea poate forma săruri cuaternare de amoniu.

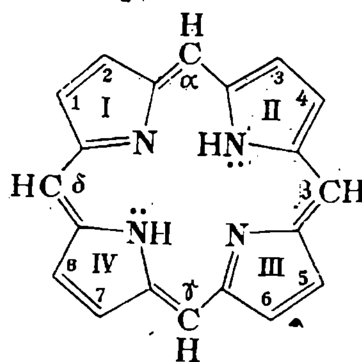
Dintre derivaţii pirolidinei se menţionează *prolina* (*acidul α-pirolidin-carboxilic*), cum şi *hidroxiprolina* (*acidul 4-hidroxipirolidin-2-carboxilic*), amino-acizi componenţi ai proteinelor.

α-Cetona derivată din pirolidină, *α-pirolidona*, tratată cu acetilenă, sub presiune şi la temperatură mai ridicată, în prezenţa catalitică a unor alcalii, trece în *N-vinilpirolidonă* :



Produsul de polimerizare a N-vinilpirolidonei, cu masă moleculară joasă, foloseşte drept înlocuitor al plasmei sanguine ; produşi de polimerizare cu mase moleculare mai mari folosesc drept adezivi şi lianţi.

Porfirine. Coloranţii din sînge şi frunze verzi, cum şi vitamina B_{12}, au o structură formată din patru inele pirolice, unite între ele, în poziţiile α, prin patru grupe CH ; substanţele cu această structură se numesc *porfine* :

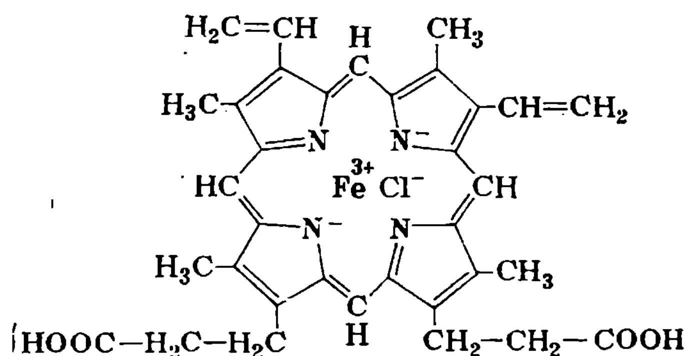


Porfină

Derivaţii porfinei rezultaţi prin substituirea atomilor de hidrogen în poziţiile β ale ciclurilor pirolice, prin alchili sau alte grupe, se numesc *porfirine*.

Cele mai importante porfirine sînt *hemina* şi *clorofila*.

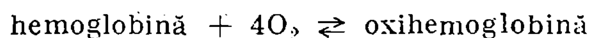
Hemina, $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$, colorantul roşu al sîngelui, este un derivat al pirolului. După cum s-a arătat, hemoglobina este alcătuită dintr-un component proteic, *globina* (cromoproteidă), şi un component colorant, care este *hemul*, o combinaţie complexă a *protoporfirinei*, $C_{32}H_{32}O_4N_4$, cu fierul avînd gradul de oxidare +2. Hemul are un schelet profiric, la care atomii de hidrogen de la atomii de carbon din nucleele pirolice sînt înlocuiţi cu resturi organice, iar cei doi atomi de hidrogen din grupele NH de la nucleele II şi IV sînt înlocuiţi printr-un ion Fe^{2+} Dacă se tratează hemoglobina cu un amestec de acid acetic şi clorură de sodiu, la cald, se separă hemul de globina şi se obţin cristale prismatice, de culoare roşie-brună (*cristalele lui Teichmann*), care sînt alcătuite din *hemină*, o combinaţie ce conţine fierul legat complex :



Hemină

Hemina conține în moleculă, în locul atomilor de hidrogen din grupele CH ale nucleelor pirolice, patru grupe metil, două grupe vinil și două resturi de acid propionic. În centrul moleculei se găsește ionul Fe^{3+}, legat complex de cei patru atomi de azot; cele două sarcini negative ale ionului de porfirină, $C_{34}H_{32}O_4N_4^{2-}$, sînt repartizate uniform asupra celor patru atomi de azot. Sarcina pozitivă rămasă la fier este compensată de anionul de clor.

Funcțiunea biologică a hemoglobinei în organism este de transmițător de oxigen. Molecula de hemoglobină este formată din patru hemine, adică conține patru atomi de fier. Fiecare din cei patru atomi de fier din molecula de hemoglobină poate lega cîte o moleculă de oxigen, formînd *oxihemoglobina*, cu menținerea gradului de oxidare +2 :


$$\text{hemoglobină} + 4O_2 \rightleftarrows \text{oxihemoglobină}$$

Globulele roșii ale sîngelui transportă oxigenul adus în plămîni, la țesuturi, unde este consumat pentru respirația celulelor. La procesul de oxidare propriu-zis nu este implicată direct oxihemoglobina; activarea oxigenului molecular se face prin acțiunea catalitică a unor enzime (*oxidaze*, cum și enzima respiratorie, galbenă, care are rolul de catalizator de transfer).

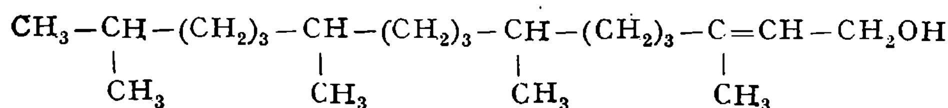
Mai stabilă decît oxihemoglobina este *carboxihemoglobina*, rezultată prin reținerea oxidului de carbon de către hemoglobină. Formarea ei împiedică formarea oxihemoglobinei, adică transmiterea oxigenului necesar respirației celulelor.

Clorofila formează împreună cu cele două carotinoide — *carotina* și *xantofila* — colorantul verde al frunzelor.

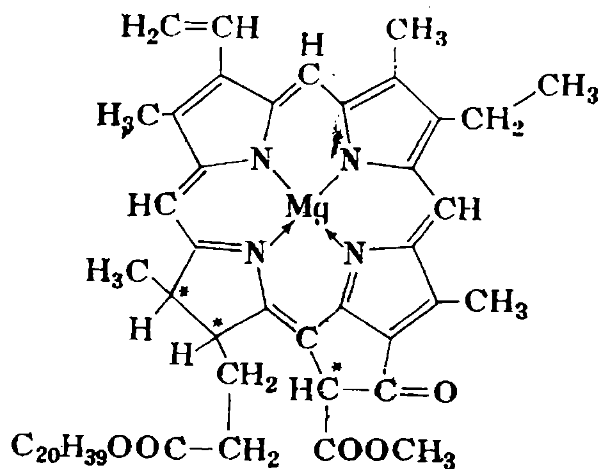
Funcțiunea biologică a clorofilei constă în favorizarea fotosintezei hidraților de carbon din bioxid de carbon și apă. În frunze, clorofila este legată de o proteină, *plastina*, cu care formează o cromoproteidă (ca și hemina în hemoglobină), numită *cloroplastină*, ce prezintă mare stabilitate față de lumină, spre deosebire de clorofila pură, care este distrusă de lumină. Descompunerea cloroplastinei în clorofilă și proteină se face în condiții blînde, de exemplu prin tratare cu săruri.

Clorofila naturală este alcătuită din doi componenți: *clorofila a*, $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$, și *clorofila b*, $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$; separarea lor a fost posibilă cînd s-a descoperit analiza cromatografică de absorbție (*M. S. Țvet*, 1906).

Clorofilele *a* și *b* au caracter de diesteri; cele două grupe carboxil sînt esterificate, una cu metanol, cealaltă cu un alcool superior, nesaturat, *fitolul*, $C_{20}H_{39}OH$:


$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2OH$$

Spre deosebire de hemină, clorofila *a* conține doi atomi de hidrogen în plus, în unul din ciclurile pirolice ; de asemenea, mai are un inel carbociclic :



Clorofila *a*

Clorofila conține în moleculă trei atomi de carbon asimetrici, notați cu asterisc (*) ; de aceea, spre deosebire de hemină, este optic activă (dextrogiră).

În clorofila *b*, grupa metil, $-CH_3$, din nucleul II este înlocuită cu o grupă aldehidică.

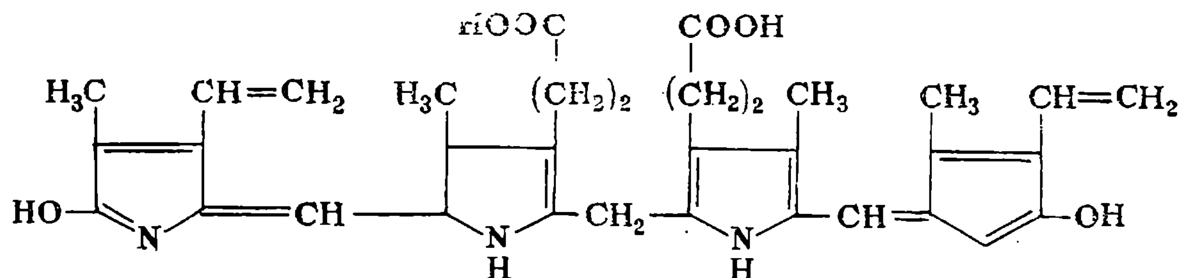
Vitamina B_{12}, cu formula $C_{63}H_{88}O_{14}N_{14}PCo$, *factorul antipernicios*, a fost izolată pentru prima dată în 1948, de *K. Folkers* (S.U.A.) și *L. Smith* (Anglia), independent unul de altul. Din punctul de vedere al compoziției poate fi considerată o cianocobalamină, întrucît conține cobalt la gradul de oxidare +3, de care este legat coordinativ o grupă $-CN$, ușor înlocuibilă cu alte grupe, ca $-OH$, $-SCN$, $-Cl$, $-Br$, $-J$, $-NO_2$.

Structura vitaminei B_{12} a fost elucidată prin analize cu raze X (*Dorothy Hodgkin* și *Todd*, 1955).

După cum arată și numele, complexul vitaminelor B este un amestec de mai mulți factori, dintre care au fost identificați pînă astăzi: vitamina B_1, vitamina B_2, vitamina B_6, vitamina B_{12}, amida acidului nicotinic, acidul pantotenic, acidul *p*-aminobenzoic, acidul pteroilglutamic, biotina și inozita. Aceste substanțe nu au aceeași structură chimică, dar toate sînt solubile în apă. În natură se găsesc de obicei împreună (în drojdie, cereale, ficat etc.), din care cauză indenticarea și izolarea lor au fost anevoioasă.

Coloranții biliari sînt derivați ai pirolului, de culoare galbenă, dar uneori și roșie sau verde, a căror proveniență în organismul animal, de exemplu în ficat, se datorește degradării oxidative a heminei. Reprezen-

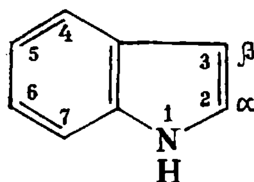
tantul cel mai important este *bilirubina*, $C_{33}H_{36}N_4O_6$, care apare în fiere. Întrucît în bilirubină, inelul porfinic este deschis :



înseamnă că coloranții biliari nu aparțin clasei coloranților porfinici propriu-ziși.

GRUPA INDOLULUI

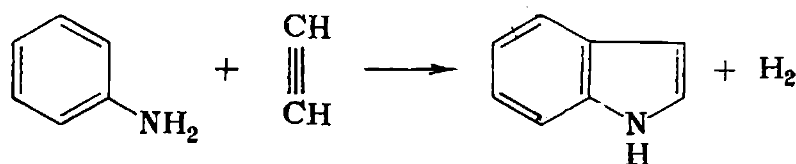
Indolul are molecula alcătuită dintr-un nucleu pirolic condensat cu un nucleu benzenic; este prin urmare un benzopirol.



Indol

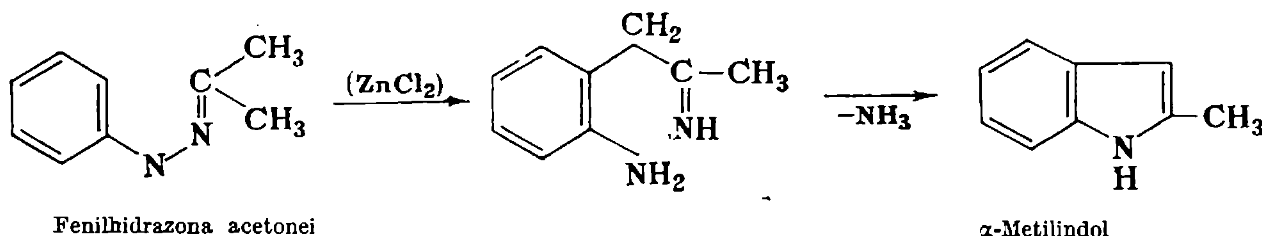
Indolul, ca și combinațiile lui, este destul de răspîndit în natură. El este componentul uleiului eteric de iasomie și de flori de portocal; se găsește și în gudroanele de huilă, din care se și extrage. Amino-acidul triptofan are o structură indolică, din care cauză indolul apare ca produs al degradării triptofanului, pe lîngă omologul său, *5-metilindol* (*scatol*) în materii fecale. Indigoul, colorantul albastru întîlnit în unele plante, este tot un derivat al indolului.

Indolul a fost obținut prima dată din oxindol, prin distilare peste pulbere de zinc (*A. von Bayer*, 1866). Sinteza indolului se poate face și prin trecerea amestecului de vapori de anilină și acetilenă prin tuburi încălzite la 700°C :



Derivații indolului se obțin ușor prin încălzirea fenilhidrazonelor aldehidelor și cetonelor alifatice cu clorură de zinc, la circa 200°C (*E. Fischer*,

1886). Prin închiderea catenei laterale a derivatului aromatic rezultă ciclul indolic. Astfel, din fenilhidrazona acetonei se obţine α-metilindol:



Fenilhidrazona acetonei α-Metilindol

Indolul este o substanţă cristalină, incoloră, cu p.t. 52°C. Are un miros neplăcut. În comportarea lui se aseamănă mult cu pirolul. Ca şi acesta, indolul are proprietăţi slab bazice; formează însă săruri de sodiu (şi de potasiu) la atomul de azot, numite *indolaţi*.

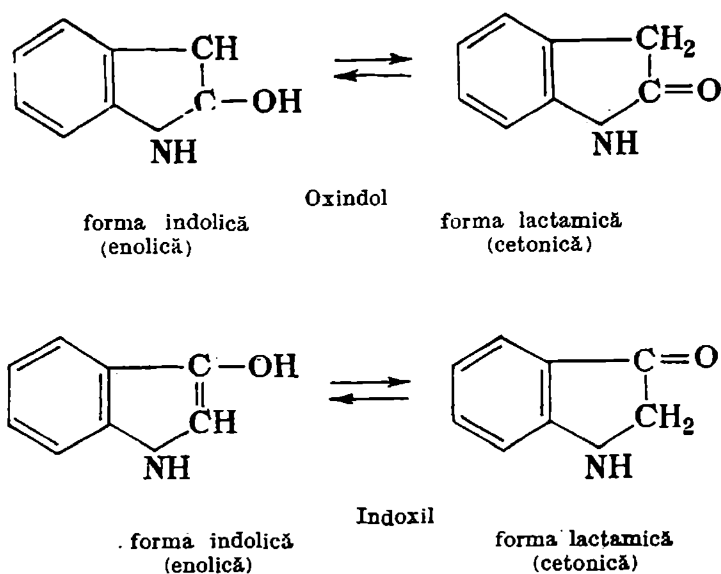
Faţă de acizii minerali este mai puţin sensibil decît pirolul; prin încălzire se polimerizează trecînd în *diindol*. Dintre poziţiile indolului, mai reactive sînt poziţiile β, spre deosebire de pirol, la care sînt mai reactive poziţiile α.

Indolul colorează în roşu o aşchie de lemn de brad înmuiată în acid clorhidric, această reacţie fiind de recunoaştere.

Indolul se întrebuinţează în parfumerie, deoarece cu tot mirosul lui neplăcut, adăugat combinaţiilor de uleiuri eterice, accentuează unele mirosuri.

Hidroxi-derivaţii indolului sînt produse interesante.

Indolul formează doi hidroxi-derivaţi, şi anume: *2-hidroxiindolul* sau *oxindolul* şi *3-hidroxiindolul* sau *indoxilul*; fiecare dintre ei poate reacţiona în două forme tautomere, una indolică (enolică) şi una lactamică (cetonică):



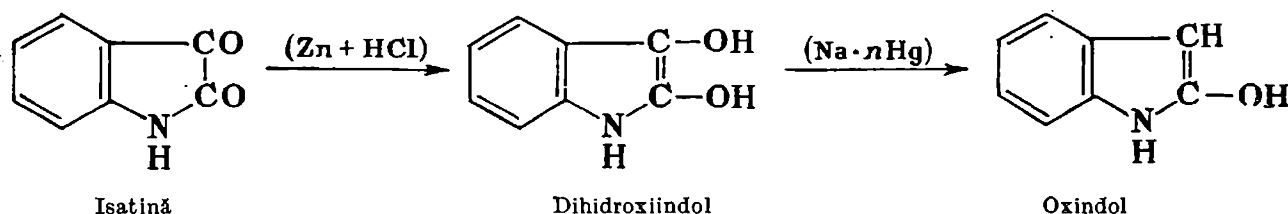
Oxindol

forma indolică (enolică) forma lactamică (cetonică)

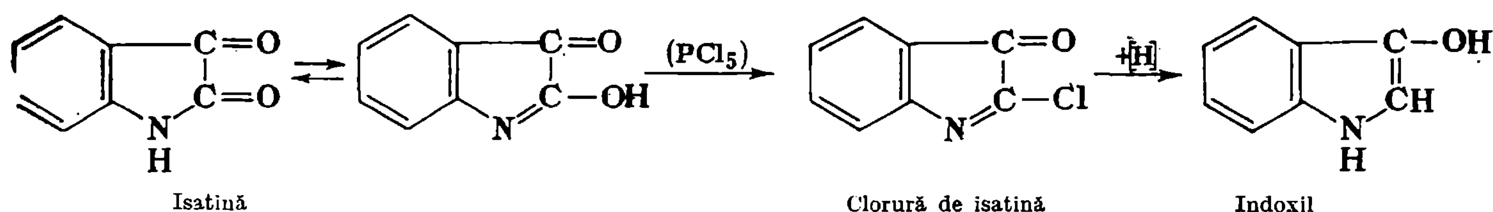
Indoxil

forma indolică (enolică) forma lactamică (cetonică)

Oxindolul şi indoxilul se pot obţine din isatină (α, β-dicetoindol), şi anume, oxindolul prin reducere cu acid clorhidric şi zinc, urmată de tratare cu amalgam de sodiu (*A. von Bayer*, 1866) :



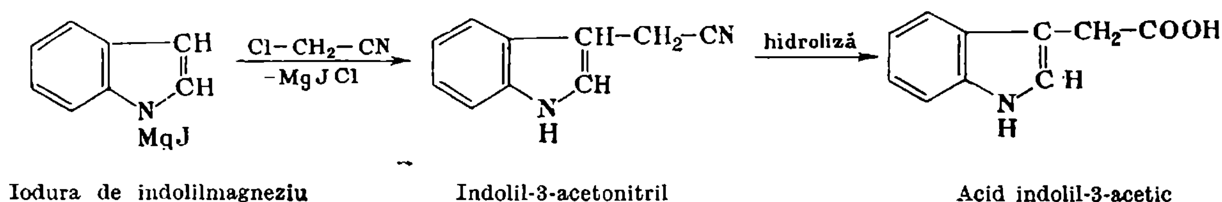
iar indoxilul, prin tratare cu pentaclorură de fosfor şi apoi reducere :



Oxindolul este o substanţă cristalină, incoloră, cu p.t. 127°C. Se oxidează cu uşurinţă şi trece în dihidroxiindol, iar prin reducere trece în indol.

Indoxilul este o substanţă cristalină, galbenă, cu p.t. 85°C. Este nestabilă. Prin reducere trece în indol, iar prin oxidare, în soluţie alcalină, formează *indigo*. Este un produs intermediar al sintezei indigoului.

Acidul indolil-3-acetic (*acidul β-indolilacetic*) a fost izolat din urină, drojdie şi boabe de porumb. El rezultă în metabolismul vegetal, din triptofan (indolilalanină), prin desaminare şi decarboxilare. Pe cale de sinteză, acidul indolilacetic rezultă din iodură de indolil-magneziu şi cloracetonitril :

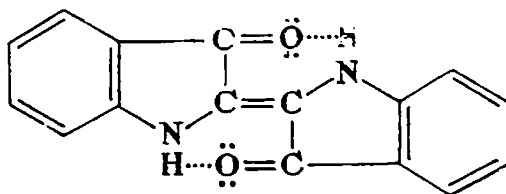


Acidul indolilacetic şi derivaţii lui au acţiune de stimulatori de creştere pentru plante (*fitohormoni*).

Indigoul este colorantul vegetal cunoscut de cel mai mult timp. O serie de plante din clasa *indigofera* conţin *indican*, o glucozidă cu compoziţia $C_{14}H_{17}O_6N \cdot 3H_2O$, prin a cărei hidroliză (acidă sau enzimatică) rezultă glucoză şi indoxil. Indoxilul este imediat oxidat de oxigenul din aer, trecînd în *indigotină*, adică *indigoul propriu-zis*. Acesta a fost principiul obţinerii indigoului din plante, pînă cînd diferitele metode de sinteză au acoperit cerinţele industriale.

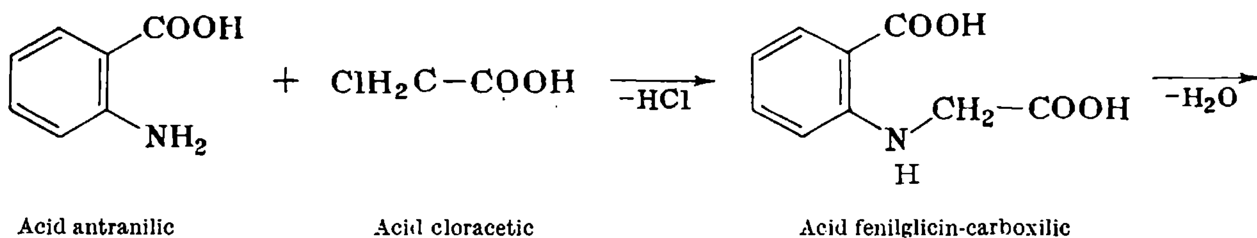
În molecula indigoului, cele două nuclee indoxilice sînt legate printr-o legătură dublă C=C. Datorită prezenţei acestei duble legături ar trebui

să existe izomeri *cis* şi *trans* ai indigoului. Pînă în prezent a fost izolată însă numai forma *trans* ; aceasta are două legături de hidrogen intramoleculare.

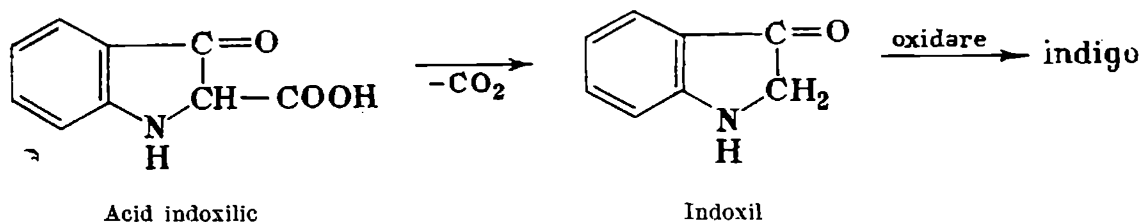


Indigo

Dintre numeroasele sinteze ale indigoului, o metodă aplicată în industrie foloseşte ca materie primă acidul antranilic (*Heumann*, 1897), care se poate obţine de la naftalină. Acesta se condensează cu acid cloracetic, formînd acidul fenilglicin-*o*-carboxilic, care se topeşte cu hidroxid de sodiu, în vederea transformării lui cantitative în acid indoxilic; prin decarboxilarea acidului indoxilic rezultă indoxilul. Oxidarea indoxilului la indigo constituie etapa finală a procesului :

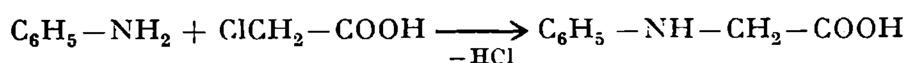


Acid antranilic Acid cloracetic Acid fenilglicin-carboxilic



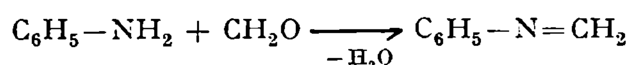
Acid indoxilic Indoxil

O altă metodă industrială foloseşte ca materie primă fenilglicocol, (*Pfleger*,1901) care se poate obţine prin acţiunea anilinei asupra acidului monocloracetic :

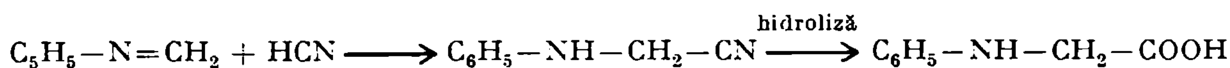


$$C_6H_5-NH_2 + ClCH_2-COOH \xrightarrow[-HCl]{} C_6H_5-NH-CH_2-COOH$$

sau prin condensarea anilinei cu formaldehidă şi acid cianhidric :

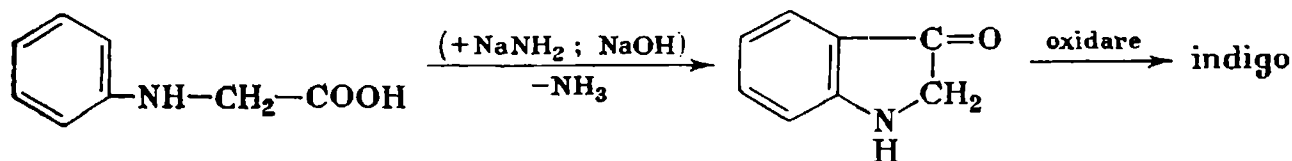


$$C_6H_5-NH_2 + CH_2O \xrightarrow[-H_2O]{} C_6H_5-N=CH_2$$

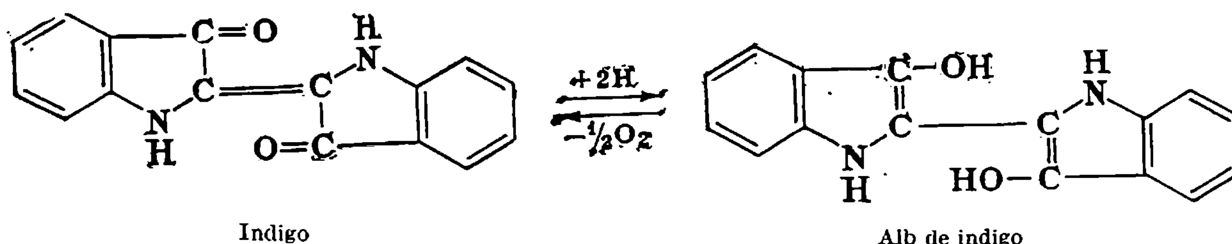


$$C_5H_5-N=CH_2 + HCN \longrightarrow C_6H_5-NH-CH_2-CN \xrightarrow{\text{hidroliză}} C_6H_5-NH-CH_2-COOH$$

Topind fenilglicocol, la 200°C, cu un amestec de amidură de sodiu şi hidroxid de sodiu se obţine indoxilul. Prin oxidarea soluţiei de indoxil (prin insuflare de aer) precipită indigoul:



Indigoul este o substanţă cristalizată în ace albastre, cu reflexe arămii; se topeşte la 390°C şi sublimează în vid. În stare topită sau în stare de vapori are culoarea roşie. Este insolubil în apă, alcool şi eter. Se dizolvă greu în cloroform, nitrobenzen şi anilină. Prin dehidrogenare blîndă, indigoul trece în *dehidroindigo*, o substanţă galbenă, nestabilă, care are tendinţă să treacă din nou în indigo. Prin reducerea mai energică a indigoului rezultă *dihidroindigoul* (*leucoindigoul* sau *albul de indigo*), care este leucoderivatul colorantului:



Indigo   Alb de indigo

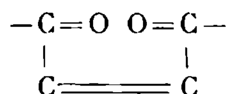
La albul de indigo, cele două cicluri pirolice sînt „benzoidice" (au 6 electroni π). De aceea, grupele —OH au caracter fenolic; ele pot forma cu hidroxizi alcalini săruri de sodiu solubile în apă.

Formarea albului de indigo stă la baza folosirii indigoului drept colorant.

Pentru vopsire (prin procedeul „de cadă"), indigoul (prin tratare cu ditionit de sodiu, în mediu alcalin) este trecut în alb de indigo, care, fiind sub formă de fenoxid, este solubil în apă. Culoarea lui este mai deschisă decît a indigoului. Fibrele, de obicei de bumbac, după ce se impregnează cu această soluţie, se trec într-o baie acidă, pentru punerea în libertate a albului de indigo, după care sînt ţinute la aer, pentru ca prin oxidare să precipite indigoul. Acesta aderă la fibră prin absorbţie într-o formă fin divizată.

Prin oxidarea indigoului se formează *isatina*.

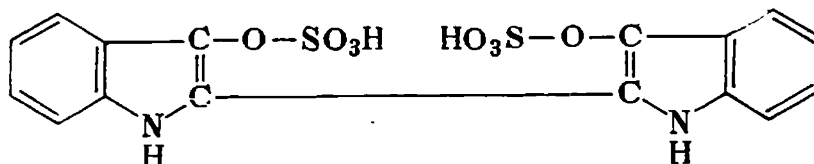
Indigoul este reprezentantul unei clase de coloranţi caracterizaţi prin existenţa în molecula lor a grupei:



Ei se numesc *indigoide* şi sînt utilizaţi drept coloranţi de cadă.

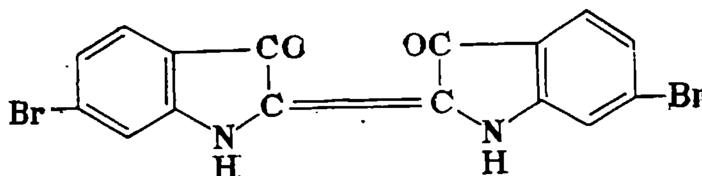
Prin sulfonarea indigoului cu acid sulfuric concentrat se obţine *acidul indigo-5,5-disulfonic*, numit şi *indigo-carmin*; el este de culoare albastră, solubil în apă şi foloseşte drept colorant pentru lînă. Nu este însă stabil.

Prin tratarea albului de indigo cu acid clorsulfonic sau trioxid de sulf, în prezenţă de piridină, se obţine esterul disulfuric al leucoindigoului:



care este un colorant solubil în apă şi stabil. Sarea lui de sodiu, cunoscută sub numele de *indigosol*, este folosită drept colorant pentru lînă şi bumbac.

Prin bromurarea indigoului în soluţie de nitrobenzen se obţin compuşi cu diferite culori, după poziţiile de substituire cu brom; mai deosebit este *6,6'-dibromindigoul*:



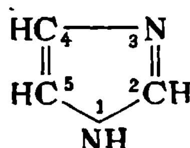
numit *purpură antică*, primul colorant de origine animală cunoscut. (El se extrăgea dintr-o specie de moluscă.)

CICLURI DE CINCI ATOMI POLIHETEROATOMICE (AZOLI)

Azolii sînt compuşi heterociclice cu cinci atomi, dintre care doi sînt heteroatomi, şi anume unul este un atom de azot, iar celălalt, un atom de oxigen, sulf sau azot. Azolii au caracter aromatic. Dintre azoli, cei mai importanţi sînt: *imidazolii*, *pirazolii*, *oxazolii* şi *tiazolii*, cum şi derivaţii acestora.

GRUPA IMIDAZOLULUI

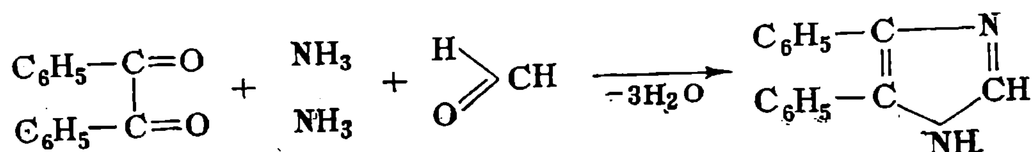
Această grupă cuprinde derivaţii 1,3-diazolului, cunoscut sub numele de *imidazol*.



Imidazol

Ciclul imidazolic se întîlneşte într-un număr de combinaţii naturale şi sintetice. Astfel,unul dintre amino-acizii din proteine, *histidina*, este *4-imidazolil-3-alanina*. De asemenea, purinele conţin nuclee imidazolice în molecula lor.

Pe cale de sinteză se obţin derivaţi ai imidazolului din formamidă, de exemplu, din reacţia între benzil şi un amestec de formamidă şi formaldehidă, la circa 200°C. La temperatură ridicată, formamida scindează amoniac, astfel încît reacţia este:

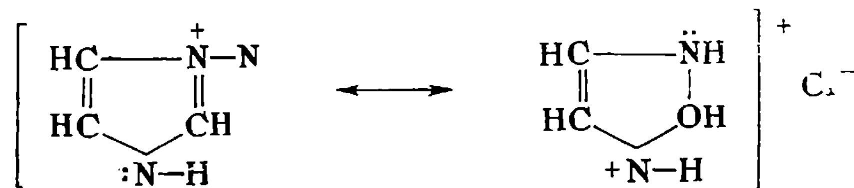


Dacă se foloseşte glioxal, formaldehidă şi amoniac rezultă direct imidazol.

Derivaţii imidazolului se pot obţine şi din formamidă şi α-halogeno-cetone; intermediar rezultă o α-hidroxi-cetonă, care reacţionează în modul arătat.

Imidazolul este o substanţă cristalină, cu p.t. 90°C. Este solubil în apă şi dizolvanţi polari. Prezintă proprietăţi bazice mai accentuate decît pirolul; el formează săruri cu acizii tari.

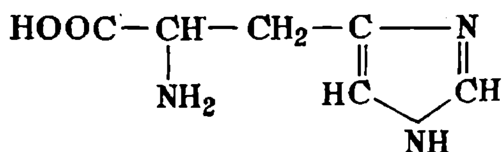
Cauza apariţiei caracterului bazic la imidazol, în comparaţie cu pirolul, se datoreşte faptului că la formarea sextetului de electroni π participă numai unul din atomii de azot; deci, celălalt atom poate accepta un proton:



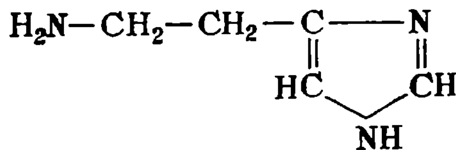
Clorhidrat de imidazolil

Imidazolul şi derivaţii săi prezintă caracter aromatic pronunţat; dau reacţii de substituţie. Astfel, pot fi halogenaţi, nitraţi, sulfonaţi, diazotaţi etc. Atomul de hidrogen legat de azot este foarte mobil; el poate fi înlocuit cu alchili.

Dintre derivaţii imidazolului, mai importantă este L(—)-*histidina*, adică β-*imidazolilalanina*, care este un amino-acid foarte răspîndit, fiind componentul multor albumine. Sub acţiunea unor bacterii de putrefacţie, histidina scindează bioxid de carbon şi trece în *histamină* (β-*imidazoliletilamina*), un medicament pentru micşorarea tensiunii arteriale:



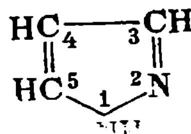
Histidină



Histamină

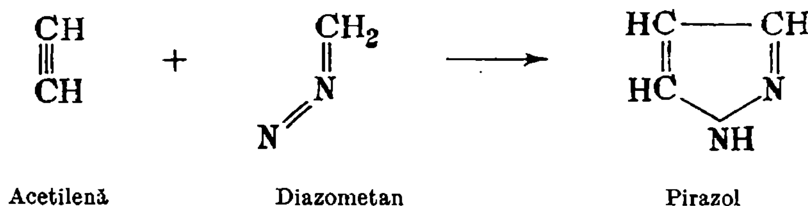
GRUPA PIRAZOLULUI

Această grupă cuprinde derivaţi ai *pirazolului*, care este un izomer al imidazolului, şi anume este *1,2-diazolul.*



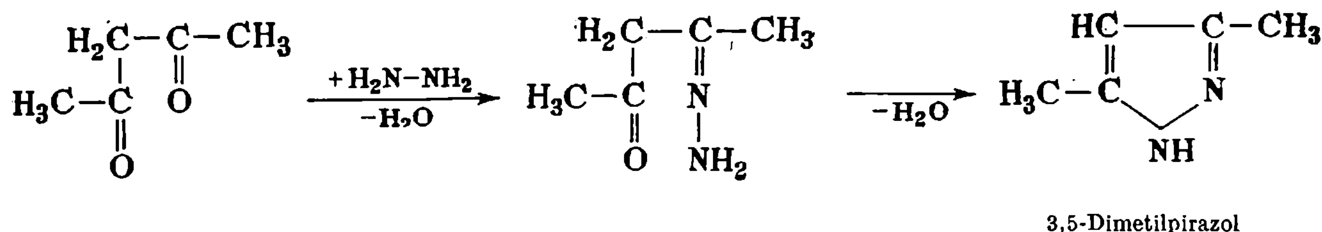
Pirazol

Grupa pirazolului cuprinde numai produşi obţinuţi prin sinteză. Pirazolul poate rezulta din reacţia dintre acetilenă şi diazometan:



Acetilenă Diazometan Pirazol

Derivaţii pirazolului pot fi sintetizaţi din combinaţii 1,3-dicarbonilice şi hidrazină sau derivaţi ai acesteia. De exemplu, din acetilacetonă şi hidrazină se formează *3,5-dimetilpirazol* :



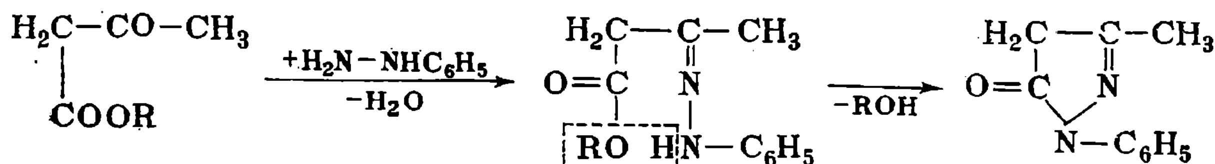
3,5-Dimetilpirazol

Pirazolul este o substanţă cristalină cu p. t. 70°C, solubilă în apă şi dizolvanţi organici. Are un slab miros de piridină.

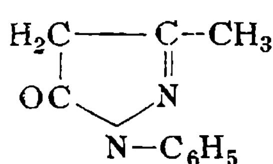
Pirazolul este o combinaţie foarte stabilă, cu caracter slab bazic (mai slab decît la imidazol). Cu acizii tari formează săruri, care se descompun însă, la încălzire sau în prezenţa apei. Pirazolul are un accentuat caracter aromatic ; este rezistent la oxidare şi se poate halogena, nitra şi sulfona. Prin reducerea 4-nitropirazolului rezultă 4-aminopirazolul, care se poate diazota ca şi aminele aromatice ; compuşii diazoici rezultaţi pot cupla cu fenolii în modul cunoscut, formînd coloranţi azoici.

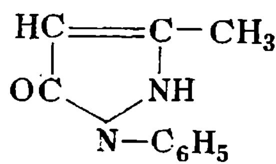
Dintre derivaţii pirazolului, mai bine studiaţi sînt cetoderivaţii, *pirazolonele.*

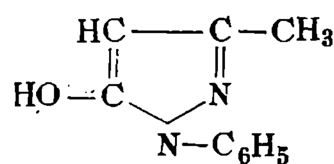
1-Fenil-3-metil-5-pirazolona, cea mai importantă pirazolonă, se prepară prin încălzirea esterului acetilacetic cu fenilhidrazină (*L. Knorr*, 1883):



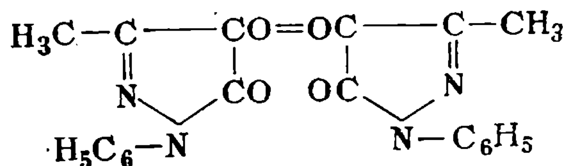
Este o substanță cristalină, cu p.t. 127°C. Această pirazolonă poate reacționa după trei forme tautomere, și anume: *o formă metilenică o formă iminică* și *o formă fenolică*:


Formă metilenică

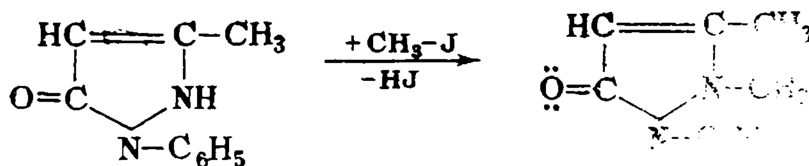

Formă iminică


Formă fenolică

Se cunosc derivați ai fiecăreia din aceste forme. Astfel, *albastrul-pirazol*, un colorant obținut prin oxidarea 1-fenil-3-metil-5-pirazolonei, derivă de la forma metilenică:


Albastru-pirazol

1-Fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona sau *antipirina*, care se obține prin metilarea 1-fenil-3-metil-5-pirazolonei cu iodmetan, în soluție de metanol, sub presiune, la 100°C (*L. Knorr*, 1884), are o structură iminică:


Antipirina

Este o substanță solubilă în apă, cu gust amărui, folosită pentru proprietățile sale analgezice și antinevralgice, ca și *piramidonul, derivatul dimetilat al 4-amino-antipirinei*, care se obține prin tratarea antipirinei cu acid azo-

tos, reducerea 4-nitrozoantipirinei rezultate şi metilarea 4-aminoantipirinei (*Stolz*, 1896) :

$$\underset{\text{Antipirină}}{\text{HC=C–CH}_3,\ \text{O=C},\ \text{N–CH}_3,\ \text{N–C}_6\text{H}_5} \xrightarrow[-H_2O]{+HNO_2} \underset{\text{4-Nitrozoantipirină}}{\text{ON–C=C–CH}_3,\ \text{O=C},\ \text{N–CH}_3,\ \text{N–C}_6\text{H}_5} \xrightarrow[-H_2O]{+4H} \underset{\text{4-Aminoantipirină}}{\text{H}_2\text{N–C=C–CH}_3,\ \text{O=C},\ \text{N–CH}_3,\ \text{N–C}_6\text{H}_5} \xrightarrow[-2HCl]{+2CH_3Cl}$$

$$(H_3C)_2N–C=C–CH_3,\ O=C,\ N–CH_3,\ N–C_6H_5$$

Piramidon

Prin cuplarea 1-fenil-3-metil-5-pirazolonei (şi a derivaţilor ei) cu amine aromatice diazotate se obţin coloranţi azoici cu mare rezistenţă la lumină.

Un important colorant pirazolonic este şi *tartrazina* :

$$HO_3S–H_4C_6–N=N–HC—COOH,\ OC,\ N,\ N–C_6H_4–SO_3H$$

Tartrazină

care are culoarea galbenă. Este un colorant azoic acid, folosit pentru vopsirea lînii.

GRUPA OXAZOLULUI

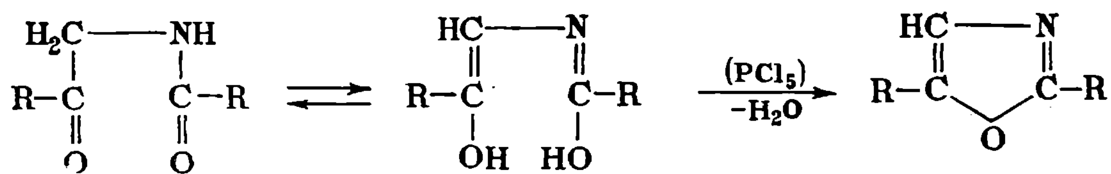
Această grupă cuprinde derivaţii *1,3-oxazolului*, un compus care conţine un ciclu de cinci atomi cu doi heteroatomi diferiţi.

$$HC_4—_3N,\ HC^5\ _1O\ ^2CH$$

1,3-Oxazol

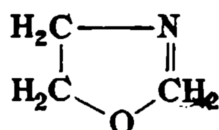
Sinteza oxazolului a fost realizată prin decarboxilarea acidului oxazol-4-carboxilic (*J. W. Cornforth* şi *R. H. Cornforth*, 1947).

Derivații oxazolului se pot obține prin deshidratarea, cu pentoxid de fosfor sau clorură de zinc, a aminoacetonelor acilate :

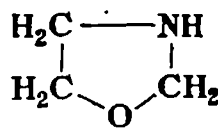


Forma dicetonică

Oxazolul este un lichid cu punct de fierbere 70°C ; derivații săi sînt baze cu miros asemănător piridinei. Sînt mai instabili decît imidazolii. Prin hidrogenare trec în *oxazolină* și *oxazolidină* :



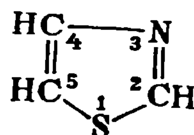
Oxazolină



Oxazolidină

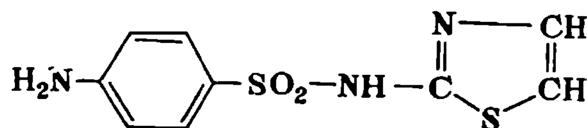
GRUPA TIAZOLULUI

Această grupă cuprinde derivații *1,3-tiazolului*, adică ai tiazolului propriu-zis.



1,3-Țiazol

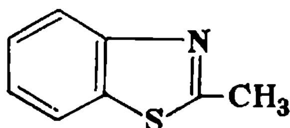
un lichid cu miros de piridină, care fierbe la 117°C. Este rezistent la oxidare și reducere. De la 2-aminotiazol derivă sulfanilaminotiazolul, adică sulfamida *sulfatiazol* (v. „*Sulfamide*").



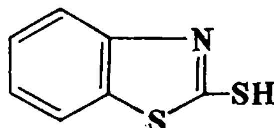
Sulfatiazol

Benztiazolii conțin un inel tiazolic condensat în poziția 4,5 cu un nucleu benzenic. Importanță au derivații în poziția 2, cum este *2-metil-*

benztiazol, folosit în industria coloranților, și *2-mercaptobenztiazol*, un bun accelerator de vulcanizare:

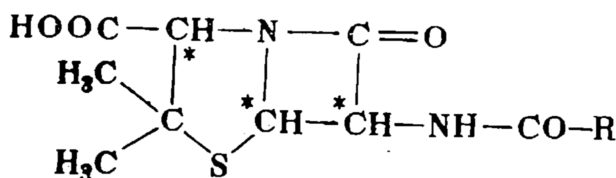


2-Metilbenztiazol



2-Mercaptobenztiazol

Penicilina este produsă de tulpini de mucegaiuri de tipul *Penicillium notatum* și *Penicillium chrysogenum*. Se obține un amestec de mai multe substanțe a căror moleculă are o structură formată dintr-un inel tiazolic condensat cu un ciclu β-lactamic, care poate fi redată prin formula:



Penicilină

Diferitele tipuri de peniciline (F, G, K, X) se deosebesc după natura radicalului R, cea mai utilizată fiind penicilina G, în care R este un rest de benzil, $C_6H_5-CH_2-$.

În stare liberă, penicilina este foarte nestabilă; de aceea ea se transsformă în sarea ei de sodiu.

S-a reușit prepararea penicilinei și pe cale de sinteză, însă procesul fiind prea complicat, nu se aplică industrial. Obținerea penicilinei se face în mod obișnuit prin izolări din mucegaiuri de penicilină.

Antibiotice. Antibioticele sînt substanțe chimice produse de microorganisme și care, chiar în concentrație mică, au acțiune antimicrobiană mai mult sau mai puțin selectivă, adică pot acționa bacteriostatic sau bactericid asupra altor bacterii sau microorganisme. Denumirea derivă de la „antibioză", fenomenul care constă în sintetizarea de către organisme inferioare a unor substanțe chimice nocive în vederea apărării lor de alte microorganisme cu care trebuie să conviețuiască. (Este fenomenul opus simbiozei.) Deși încă de mult a fost observată activitatea antibiotică a unor specii microbiene, domeniul antibioticelor poate fi considerat creat prin descoperirea penicilinei (*A. Fleming*, 1929), respectiv izolarea și purificarea ei (*E.B. Chain*, *H. Florey* și alții, 1940). De atunci și pînă astăzi au fost izolate sute de antibiotice.

După originea lor, antibioticele se pot clasifica în:

— *antibiotice produse de mucegaiuri* (de exemplu penicilina, care este produsă în special de tulpini de *Penicillium notatum* și *P. chrysogenum*;

— *antibiotice produse de actinomicete*, care sînt microorganisme ce pot fi clasificate între bacterii și mucegaiuri (de exemplu, streptomicina,

produsă de specia *Streptomyces griseus*, sau cloromecitina, izolată din *Streptomyces venesuelae*);

— *antibiotice produse de bacterii* (de exemplu gramicidina S, produsă de o tulpină de *Bacterium brevis*);

— *antibiotice din plante* (diferite specii de alge, licheni şi plante superioare).

Din cauza toxicităţii lor pentru organismul omenesc, numărul de antibiotice în terapeutică este redus; antibioticele folosite pînă în prezent pentru acest scop sînt produsul metabolismului mucegaiurilor sau actinomicetelor.

Cercetările din domeniul antibioticelor sînt în continuă dezvoltare. Ele nu se îndreaptă numai asupra detectării, cultivării şi izolării unui antibiotic, determinării structurii şi a proprietăţilor lui antimicrobiene şi farmacologice, ci se referă şi la reproducerea prin sinteză şi modificarea structurii acestor produse naturale, în vederea lărgirii gamei de antibiotice cu substanţe cu însuşiri fiziologice diferite.

La noi în ţară, producţia de penicilină şi de alte antibiotice pentru nevoile populaţiei cum şi pentru export se realizează la fabrica de antibiotice de la Iaşi.

COMBINAŢII HETEROCICLICE CU CICLURI DE ŞASE ATOMI

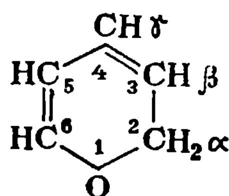
CICLURI DE ŞASE ATOMI MONOHETERO ATOMICE

GRUPA PIRANULUI

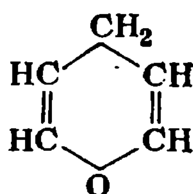
Piranul este reprezentantul compuşilor heterociclici cu ciclul de şase atomi, avînd în ciclu drept heteroatom, un atom de oxigen; mai exact este vorba de *α-piran* şi *γ-piran*, substanţe care, avînd un caracter foarte nesaturat, nu au fost obţinute pînă în prezent.

Ciclul piranic se întîlneşte în numeroşi hidraţi de carbon (hexoze).

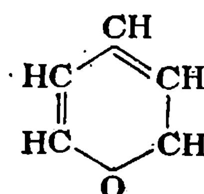
Prin înlocuirea grupei $>CH_2$ din pirani cu grupa $>CO$ se obţin *pironele*, respectiv *α-* şi *γ-pirona*:



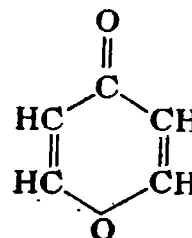
α-Piran



γ-Piran



α-Pironă

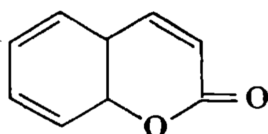


γ-Pironă

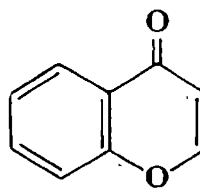
ai căror derivaţi se găsesc uneori în natură.

Benzo-α-pirona sau *cumarina* este o substanţă cristalină cu p.t. 70°C, care este principiul mirositor din unele plante (sulfină, vinariţă etc.). Este folosită în parfumerie.

Unii derivaţi ai cumarinei se găsesc în plante sub formă de glicozide, ca de exemplu *umbeliferona* (*7-hidroxicumarina*), care se găseşte în florile de muşeţel, *bergaptolul* (un derivat furanic al cumarinei), care se găseşte în uleiul de bergamot etc.



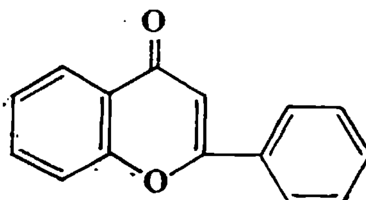
Cumarină



Cromonă

Benzo-γ-pirona sau *cromona* este o substanţă cristalină, incoloră care se topeşte la 59°C.

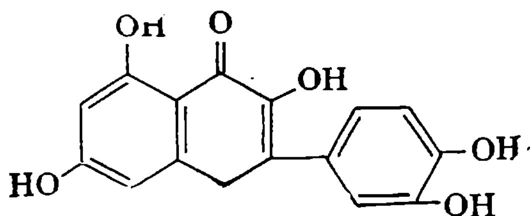
Derivatul fenilic al cromonei, *fenilcromona*, se numeşte *flavonă* şi este reprezentantul unei clase de materii colorante galbene (în lb. greacă„ *flavus*" = = galben), care se găsesc în plante sub formă liberă sau de glicozide.



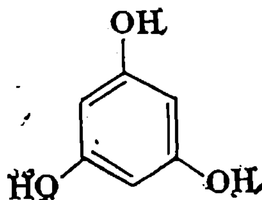
Flavonă

Astfel, *3,5,7,3',4'-pentahidroxi-flavona*, cunoscută sub numele de *quercetină*, este un colorant vegetal care se găseşte în panseaua galbenă, gura leului, trandafir, ceai, hamei, cum şi în coaja unui stejar (*Quercus tinctoria*).

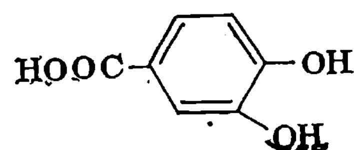
Prin topirea alcalină a quercetinei se deschide inelul flavonic şi rezultă *lavoglucina* şi *acidul pirocatechic* :



Quercetină



Flavoglucină



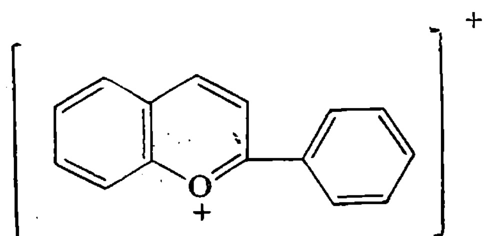
Acid pirocatechic

Izolarea lor a permis stabilirea structurii quercetinei, respectiv a poziției grupelor —OH din moleculă. (Metoda a fost aplicată și la alte hidroxi-flavone.)

Structură asemănătoare flavonelor au *antocianidele*, coloranți roșii și albaștri care se găsesc în plante (fructe și flori), sub formă de *antociani*, de asemenea glicozide.

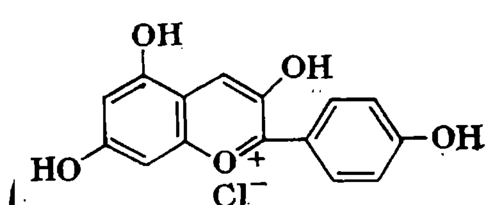
Prin hidroliza antocianilor (cu acid clorhidric sau enzimatic) se obține un hidrat de carbon și o *antocianidină*, colorantul propriu-zis. Antocianidinele au structuri foarte asemănătoare, deosebindu-se numai prin numărul grupelor —OH legate de radicalul fenil.

Antocianii și antocianidele formează cu acizi săruri colorate în roșu și foarte nestabile (*săruri de flaviliu*) :

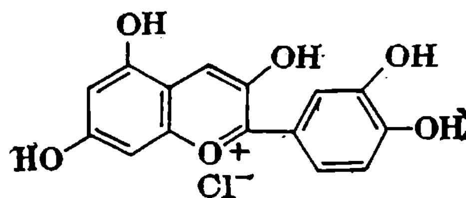


Ion de flaviliu

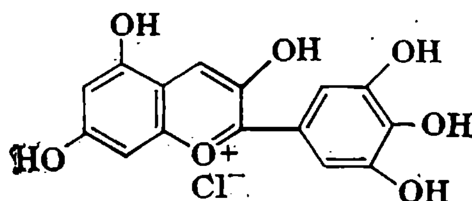
Cu tot numărul mare de nuanțe, se deosebesc trei tipuri de antocianidine, în funcție de numărul grupelor —OH din restul fenilic :



Clorură de pelargonidină
(3,5,7,4'-tetrahidroxiflaviliu)



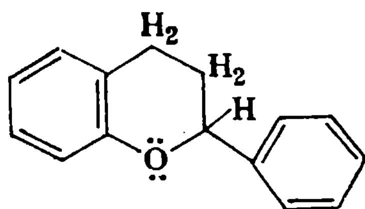
Clorură de cianidină
(3,5,7, 3',4'-pentahidroxiflaviliu)



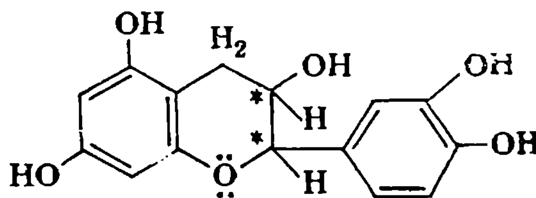
Clorură de delfinidină
(3,5,7,3',4',5'-hexahidroxiflaviliu)

În soluție alcalină, culoarea trece din roșu în albastru (din cauza formării unor fenoxizi). Varietatea de culori pe care le prezintă florile și fructele este datorită tocmai prezenței antocianilor, cum și diferitelor structuri pe care le pot avea aceștia, după mediu.

Catechinele sînt hidroxi-derivaţi ai flavanului. (*Flavanul* este *2-fenil-dihidrobenzopiranul.*) Există mai mulţi izomeri ai catechinelor.



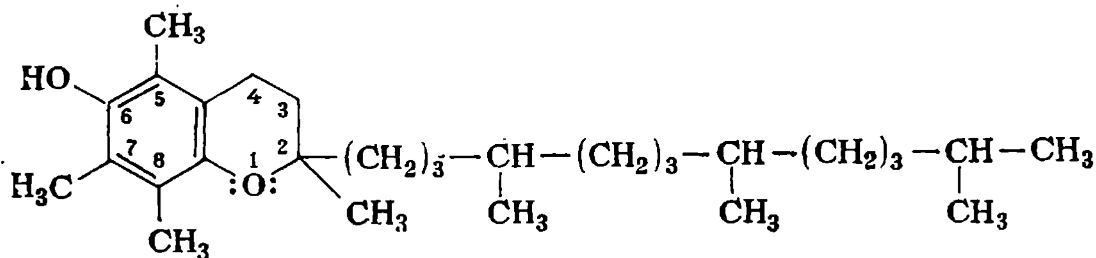
Flavan



Catechină

Catechinele sînt substanţe foarte răspîndite în natură. Sînt solubile în apă şi alcool şi precipită gelatina din soluţii. Prin tratare cu acizi sau pe cale enzimatică suferă o condensare şi se transformă în taninuri. Cu $FeCl_3$ dau coloraţie verde; cu diazoderivaţii aromatici formează coloranţi azoici.

Vitamina E (*tocoferolul*) este înrudită din punct de vedere chimic cu catechinele. Ea face parte din clasa vitaminelor liposolubile. Se găseşte mult răspîndită în uleiul de germeni de grîu, cum şi în alte uleiuri vegetale, în unele zarzavaturi etc. Se cunosc trei izomeri ai tocoferolului (α-, β- şi γ-tocoferolul) :

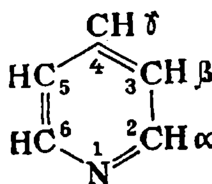


α-Tocoferol

β-Tocoferolul nu conţine grupa metil în poziţia 7 şi γ-tocoferolul nu conţine grupa metil în poziţia 5.

GRUPA PIRIDINEI

Piridina, C_5H_5N, are molecula alcătuită din cinci grupe >CH şi un atom de azot, unite într-un ciclu de şase atomi.



Piridină

Piridina şi unii omologi ai ei se găsesc în gudroanele de cărbuni, din care se şi extrag. Se mai găsesc în uleiul provenit de la distilarea uscată a oaselor. Nucleul piridinic se întîlneşte la unii alcaloizi, cum sînt : atropina, cocaina, la unele vitamine, cum este vitamina B_6 etc.

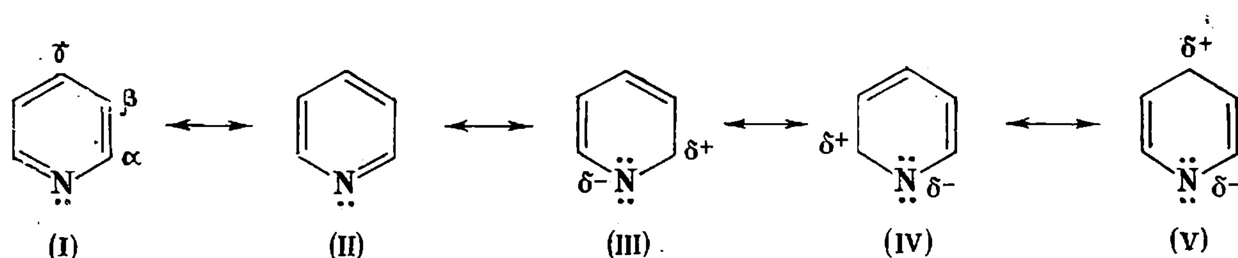
Pentru obţinerea piridinei din gudroane, se tratează fracţiunea de ulei uşor, în care se găseşte amestecul de piridină şi omologii ei („*bazele piridice*"), cu acid sulfuric diluat şi apoi cu hidroxid de sodiu. Soluţia bazică se distilă cu vapori de apă, după care piridina se separă de omologii săi.

Piridina este un lichid incolor, cu miros neplăcut şi persistent. Fierbe la 115,5°C şi se solidifică la —42°C. Cu apă sau alcool se amestecă în orice proporţie.

Piridina se comportă ca o bază slabă; bazicitatea ei este similară celei a anilinei. Sărurile piridinei cu acizi tari sînt solubile în apă, cu scindare hidrolitică.

Piridina este foarte stabilă şi are un caracter aromatic pronunţat. În comportarea sa chimică, ea se aseamănă cu benzenul, însă reacţionează uneori mai greu, de exemplu în reacţiile de substituţie; în alte reacţii este mai reactivă decît benzenul.

Reacţiile de substituţie se explică prin existenţa rezonanţei între structurile limită :



Se observă că nucleul piridinic cuprinde, ca şi nucleul benzenic, un sextet de electroni π, care imprimă caracterul aromatic al piridinei. Perechea de electroni neparticipanţi la atomul de azot nu intervine în rezonanţa nucleului. Însă, spre deosebire de structurile (I) şi (II), care sînt structuri Kekulé, la celelalte trei structuri limită, atomul de azot fiind mai electronegativ, a atras din sextetul electronic încă o pereche de electroni neparticipanţi.

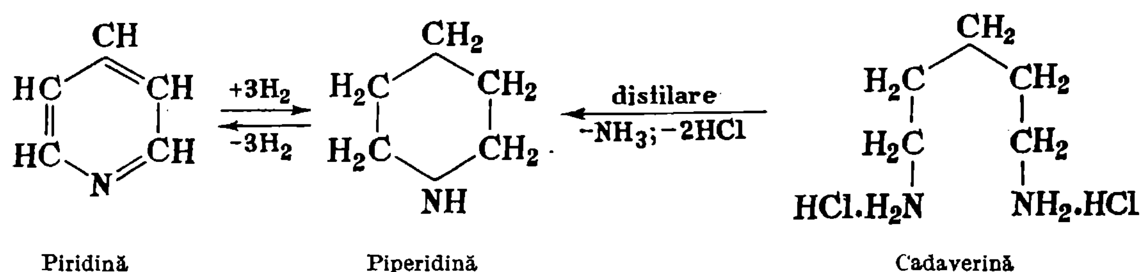
Măsurători electronice au arătat că distanţa N—C este de 1,37 Å, adică puţin mai mare decît cea calculată pentru structura Kekulé (1,33 Å). Energia de rezonanţă a piridinei are valoarea 31 kcal/mol, deci foarte apropiată de acea a benzenului (36 kcal/mol).

Din cauza inegalităţii de densitate electronică, reacţiile nu mai au loc în acelaşi mod ca la benzen, ci unele decurg mai uşor şi altele mai greu, după natura reactantului şi poziţia pe care o atacă în nucleul piridinic.

Astfel, substituţiile electrofile (cationoide) pot avea loc numai în poziţia 3 (respectiv 5) — întrucît poziţiile α şi γ au sarcini pozitive — pe cînd substituţiile nucleofile (anionoide) pot avea loc numai în poziţia 2 (respectiv 6).

Piridina poate fi hidrogenată (cu acid clorhidric şi staniu, sau catalitic, cu nichel). Produsul de hidrogenare completă a piridinei, *hexahidropiridina* sau *piperidina*, la rîndul ei, poate fi dehidrogenată, în prezenţă de paladiu, la 200°C, trecînd în piridină.

Piperidina se mai poate obţine prin distilarea uscată a cadaverinei (pentametilendiaminei), $NH_2-(CH_2)_5-NH_2$; deci conţine un ciclu format din cinci atomi de carbon şi un atom de azot:



Piridină   Piperidină   Cadaverină

Această reacţie dovedeşte structura piridinei.

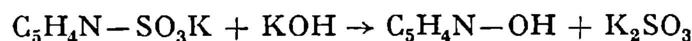
Piperidina se întîlneşte în natură ca amidă a acidului piperic (alcaloidul piperină), în piper, din care se extrage prin hidroliză (cu hidroxid de potasiu, în soluţie alcoolică). Este un lichid cu miros de amoniac şi cu proprietăţi de amină alifatică secundară.

Piridina poate fi halogenată direct, în special bromurată; natura produşilor obţinuţi depinde de temperatură. Astfel, la 300°C se obţine 3-brompiridină în amestec cu 3,5-dibrompiridină, pe cînd la 500°C rezultă 2-brompiridină în amestec cu 2,6-dibrompiridină.

În prezenţă de catalizatori, aceşti produşi pot fi bromuraţi mai departe.

Piridina este rezistentă faţă de agenţii de oxidare; omologii piridinei sînt însă atacaţi de agenţii de oxidare la catena laterală, ca şi omologii benzenului, cu formare de acizi piridincarboxilici.

Piridina se poate sulfona (prin încălzire cu oleum cu 20% SO_3, la 230°C, în prezenţă de sulfat mercuric) trecînd în *acidul piridin-3-sulfonic*, care, prin topire cu hidroxid de potasiu, formează hidroxi-piridine:

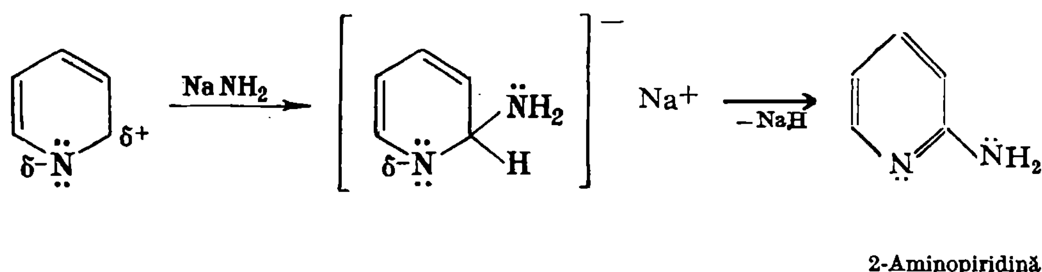


$$C_5H_4N-SO_3K + KOH \rightarrow C_5H_4N-OH + K_2SO_3$$

Hidroxi-piridinele au caracter fenolic; astfel, cu clorură ferică dau reacţii caracteristice de culoare.

Nitrarea piridinei se efectuează mai greu decît nitrarea benzenului; numai prin încălzire peste 300°C, cu acid sulfuric fumans şi cu azotat de potasiu, se poate reuşi nitrarea şi se formează *3-nitropiridină.* Aceasta, prin reducere, poate fi transformată în 3-aminopiridină, care, la rîndul ei, poate fi diazotată, cu orice amină aromatică.

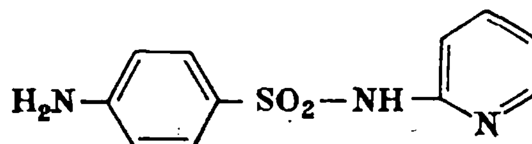
În general însă aminopiridinele nu se obţin prin această metodă. Astfel *2-aminopiridina* se obţine după metoda *Cicibabin* prin încălzirea piridinei cu amidură de sodiu, la 110°C:



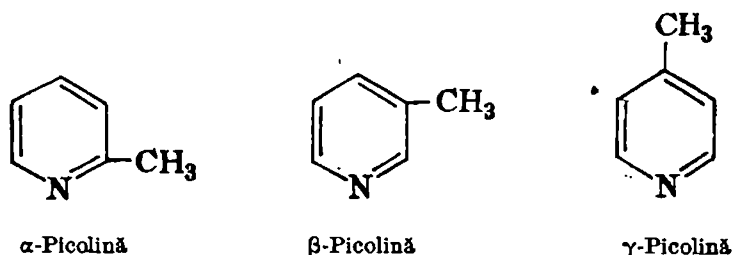
2-Aminopiridină

(Se observă că substituţia se produce după un mecanism anionofil.) Continuarea aminării conduce la 2,6-diaminopiridină.

Un derivat important al α-aminopiridinei este sulfamida respectivă, anume *sulfapiridina*:



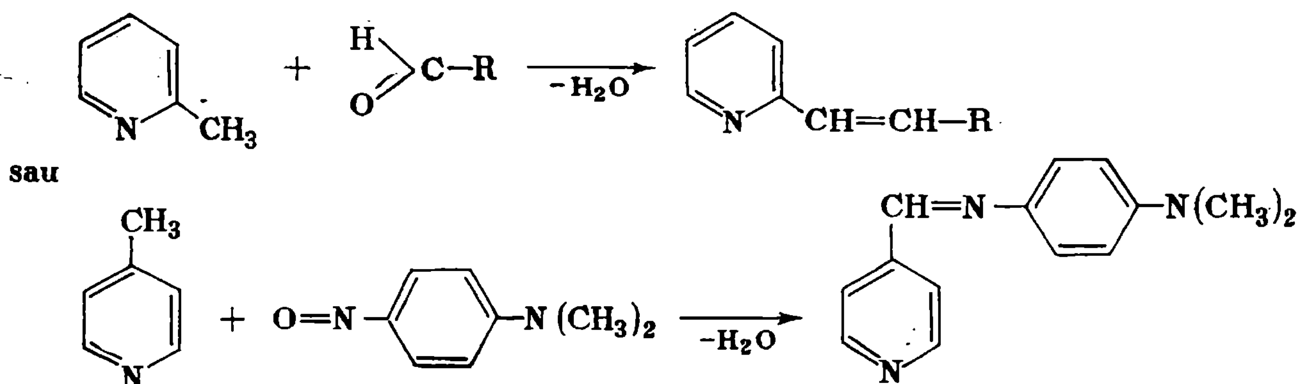
Dintre omologii piridinei se menţionează metil-piridinele, numite şi *picoline*:



α-Picolină β-Picolină γ-Picolină

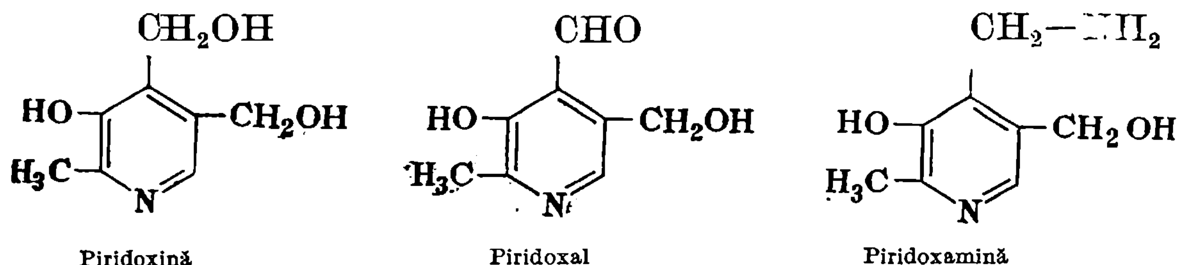
dimetil-piridinele, numite şi *lutidine*, trimetil-piridinele, numite *colidine* etc., care se găsesc, împreună cu piridina, în gudroanele de cărbuni. Separarea lor este anevoioasă; de aceea se preferă prepararea lor pe cale de sinteză.

Grupele metil din poziţiile α şi γ sînt foarte reactive faţă de aldehide sau nitrozo-derivaţi, formînd produse de condensare, ca de exemplu:



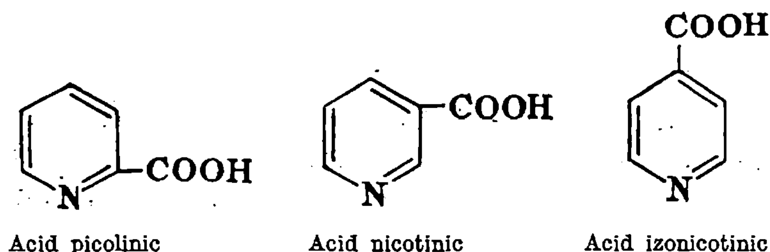
γ-Picolinele nu dau asemenea reacţii.

Dintre derivaţii metil-piridinelor, *2-metil-3-hidroxi-4,5-di-(hidroxi-metil)-piridina* este un component al complexului vitaminei B, şi anume *piridoxina*, numită şi *adermina* sau *vitamina* B_6, factorul care vindecă pelagra şobolanilor. Lipsa ei în organismul animal produce anemie. Se găseşte mult răspîndită în drojdia de bere, tărîţe de orez, ficat etc. În aceste substanţe naturale s-au găsit încă două substanţe cu acţiune caracteristică vitaminei B_6 : o aldehidă (*piridoxalul*) şi o amină (*peridoxamina*) :



Piridoxină Piridoxal Piridoxamină

Acizii piridinei, adică *acizii piridincarboxilici* cu una, două sau mai multe grupe carboxil, pot fi obţinuţi prin oxidarea unor omologi ai piridinei sau prin degradarea oxidativă a unor alcaloizi. Astfel, *acidul α-piridincarboxilic*, numit şi *acid picolinic*, se obţine prin oxidarea α-picolinei. *Acidul β-piridincarboxilic*, numit şi *acid nicotinic*, se obţine prin oxidarea, cu acid azotic, a β-picolinei sau a alcaloidului nicotina. *Acidul γ-piridincarboxilic*, numit şi *acid izonicotinic*, se obţine prin oxidarea γ-picolinei :

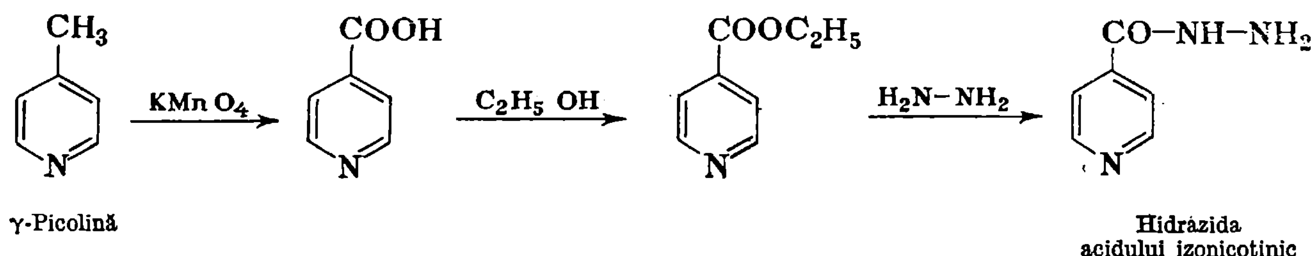


Acid picolinic Acid nicotinic Acid izonicotinic

Acizii piridinei sînt substanţe cristaline, solubile în apă. Ei se decarboxilează cu uşurinţă şi dau reacţiile caracteristice ale acizilor carboxilici : formează esteri, cloruri acide, amide.

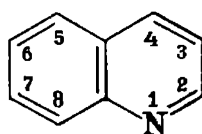
Acidul nicotinic, ca şi amida sa, au rol important pentru organismul uman ; lipsa lor în corp produce pelagra. Amida acidului nicotinic (nicotinamida) este cunoscută ca *vitamina antipelagroasă* sau *factorul PP*, care face parte din complexul vitaminei B. Ea se găseşte în ficat, rinichi, peşte, drojdie de bere, vegetale verzi etc. Are importanţă biologică fiind componentul enzimelor transportoare de apă.

În ultimul timp s-a descoperit importanţa unui derivat al acidului izonicotinic, şi anume a hidrazidei lui, drept medicament antituberculos. El se prepară din γ-picolină, care este transformată în acid izonicotinic, apoi în esterul lui etilic, după care urmează condensarea cu hidrazină :

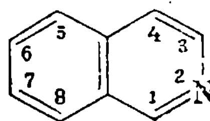


GRUPA CHINOLINEI

Nucleul piridinic poate fi condensat cu nucleul benzenic, în două moduri, conducînd fie la *chinolină*, fie la *izochinolină*. Aceste substanţe sînt deci benzopiridine :



Chinolină



Izochinolină

Izochinolina are caracter bazic mai accentuat decît chinolina, deoarece atomul de azot din moleculă nu este legat direct de nucleul benzenic. Ambele aceste structuri ciclice izomere se întîlnesc în compoziţia unor alcaloizi.

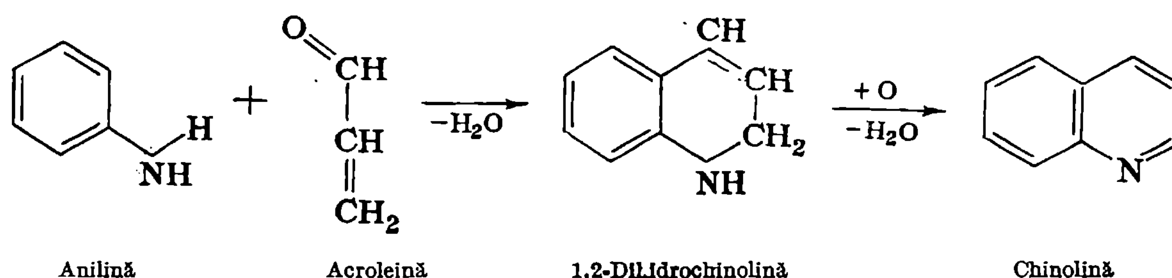
Dintre cei doi izomeri, mai important este chinolina.

Chinolina se găseşte faţă de piridină în aceeaşi relaţie ca naftalina faţă de benzen. Ea poate fi considerată ca derivată din naftalină prin înlocuirea unei grupe $\gtrdot$CH cu un atom de azot.

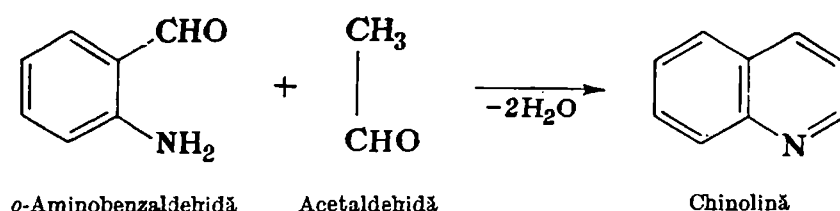
Chinolina se întîlneşte în gudroanele cărbunilor de pămînt, din care se extrage (împreună cu omologii săi). De asemenea, se poate obţine prin distilarea alcaloidului cinconină, cu hidroxid alcalin.

Ca metodă de obţinere a chinolinei se folosesc sinteze.

Sinteza Skraup (1880) constă în încălzirea anilinei cu glicerină şi acid sulfuric concentrat, în prezenţă de nitrobenzen, sau acid arsenic (ca agent de oxidare, respectiv de dehidrogenare). Sub acţiunea acidului sulfuric, glicerina este deshidratată trecînd în acroleină, care formează cu anilina un produs de adiţie, 1,2-dihidrochinolina. Urmează dehidrogenarea cu formarea chinolinei :

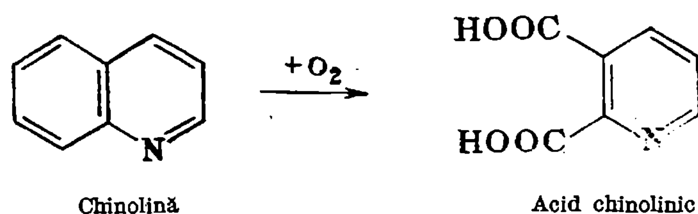


Sinteza P. Friedlaender 1882) constă în condensarea, în prezenţă de hidroxid de sodiu, a *o*-aminobenzaldehidei cu acetaldehida sau cu orice aldehide sau cetone care conţin o grupă $-CH_2$ reactivă în vecinătatea grupei carbonil :



Ambele metode se pot aplica şi la prepararea omologilor chinolinei.

Chinolina este un lichid care fierbe la 238°C; are miros caracteristic. Este nemiscibilă cu apă, dar se amestecă cu dizolvanţi organici. Ca şi piridina, are caracter de bază slabă. Cu acizi tari formează săruri cristalizate. Prin oxidarea chinolinei cu permanganat de potasiu se atacă nucleul benzenic, care se rupe, şi rezultă un acid dicarboxilic al piridinei, *acidul 2,3-piridindicarboxilic*, numit *acid chinolinic* :



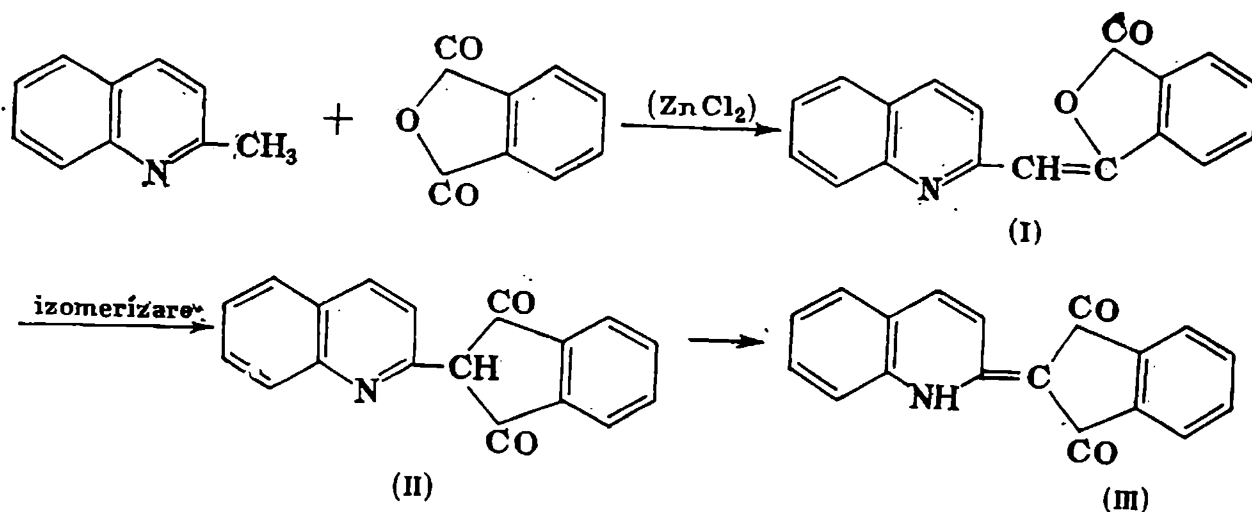
La hidrogenarea catalitică a chinolinei se produce întîi saturarea heterociclului, adică formarea *tetrahidrochinolinei*, şi apoi saturarea nucleului benzenic, adică formarea *decahidrochinolinei*.

Stabilitatea mai mare a nucleului piridinic faţă de cel benzenic se constată şi în alte reacţii. De exemplu, prin sulfonarea directă a chinolinei, grupele sulfonice intră în nucleul benzenic. Prin topirea acizilor chinolinsulfonici cu hidroxid de potasiu se obţin hidroxi-chinoline. La fel se comportă chinolina la nitrare sau la halogenare.

Derivaţii de substituţie în nucleul piridinic se obţin mult mai greu şi cu metode indirecte.

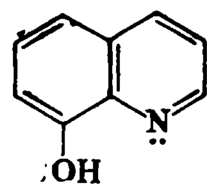
Cele mai reactive poziţii ale chinolinei sînt poziţiile β, spre deosebire de naftalină, la care poziţiile mai reactive sînt poziţiile α.

Omologii chinolinei se găsesc, împreună cu chinolina, în gudroane de cărbuni. Cel mai cunoscut este 2-metilchinolina, care se poate obţine sintetic din anilină şi acetaldehidă. Împreună cu anhidrida ftalică (în prezenţă de clorură de zinc) formează materiile prime pentru prepararea colorantului *galben de chinolină* :

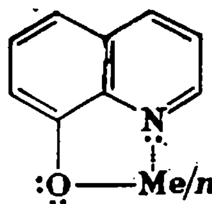


Galbenul de chinolină este insolubil. Prin sulfonare se obţine un acid disulfonic, a cărui sare de sodiu este un colorant galben solubil.

8-Hidroxichinolina, numită şi *oxină*, care se poate sintetiza după metoda Skraup, formează cu multe metale (Mg, Zn, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Pb etc.) combinaţii complexe, numite *oxinaţi*, care sînt precipitate greu solubile :



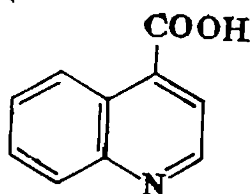
8-Hidroxichinolină



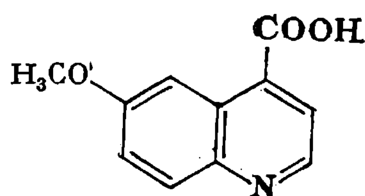
Oxinat
(*n* = valenţa metalului)

Pe asemenea reacţie se bazează folosirea oxinei în chimia analitică.

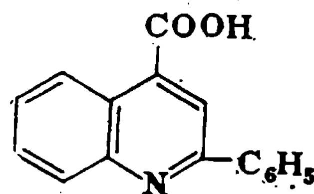
Dintre **acizii chinolin-carboxilici** se menţionează *acidul chinolin-4-carboxilic* sau *acidul cinconinic*, cum şi derivatul acestuia, *acidul 6-metoxi-chinolin-4-carboxilic* sau *acidul chininic*, care sînt înrudiţi cu alcaloizii cinconina, respectiv chinina, şi prin a căror oxidare se pot obţine :



Acid cinconinic



Acid chininic



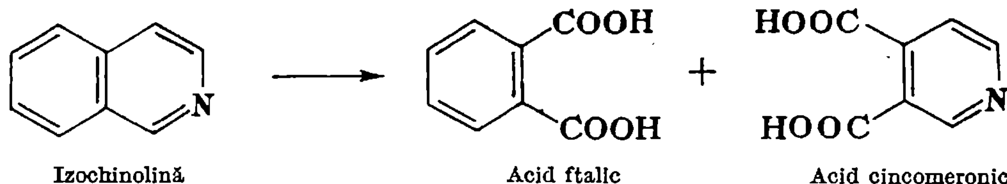
Acid 2-fenilcinconinic

Acidul 2-fenilchinolin-4-carboxilic (*2-fenilcinconinic*) este medicamentul, cunoscut sub numele de *atofan* (*cincofen*), contra gutei.

GRUPA IZOCHINOLINEI

Izochinolina se găseşte, impreună cu chinolina, în gudroanele cărbunilor de pămînt. Nucleul izochinolinic se întîlneşte şi în molecula unor alcaloizi, cum sînt papaverina şi berberina, extraşi din opium. Izochinolina se obţine şi prin metode de sinteză.

Izochinolina este o substanţă cu p.t. 26°C, cu miros asemănător benzaldehidei. Are proprietăţi bazice destul de pronunţate. Prin oxidare cu permanganat de potasiu rezultă *acid ftalic* şi *acid cincomeronic* :

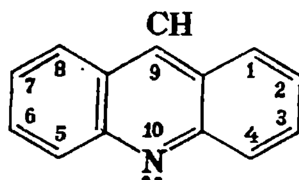


Izochinolină Acid ftalic Acid cincomeronic

La nitrare sau la sulfonare, substituentul intră în nucleul benzenic.

GRUPA ACRIDININEI

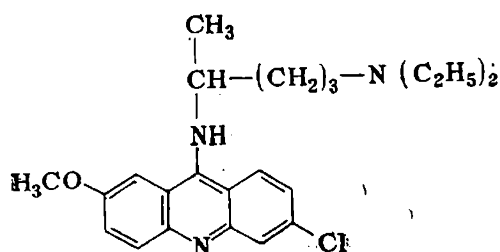
Acridina poate fi considerată drept benzochinolină, respectiv dibenzopiridină, sau drept un derivat al antracenului rezultat prin înlocuirea grupei CH din poziţia 10, cu un atom de azot.



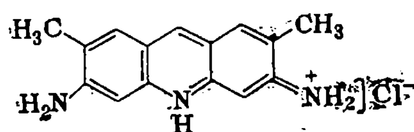
Acridină

Ea se găsește în cantități mici în gudroanele cărbunilor de pămînt. Se obține și prin diferite metode de sinteze.

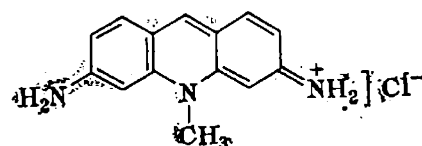
Este o substanță cristalină, incoloră, cu punct de topire 110°C, ușor solubilă în mulți dizolvanți organici, stabilă din punct de vedere chimic. Unii derivați ai acridinei au importanță în industria medicamentelor și a coloranților. Astfel, *atebrina*, adică *3-clor-9-(4-dietilamino-1-metil-butilamino)-7-metoxi-acridina*, are acțiune similară chininei la combaterea malariei; *tripaflavina*, care face parte din clasa coloranților acridinici, este întrebuințată pentru combaterea infecțiilor streptococice.



Atebrină



Galben de acridină

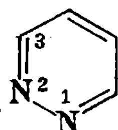


Tripaflavină

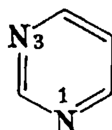
CICLURI CU ȘASE ATOMI POLIHETEROATOMICE

GRUPA PIRIMIDINEI

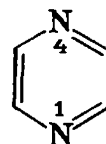
După cum s-a arătat, combinațiile heterociclice cu șase atomi care, pe lîngă un atom de azot, mai conțin încă unul sau mai mulți heteroatomi, se numesc *azine*. Dacă al doilea heteroatom este un atom de oxigen, azinele se numesc *oxazine*, dacă este un atom de sulf, ele se numesc *tiazine*, iar dacă în moleculă se găsesc doi atomi de azot, combinațiile respective se numesc *diazine*. Dintre acestea, cele mai importante sînt diazinele:



Piridazină
(1,2-diazină)



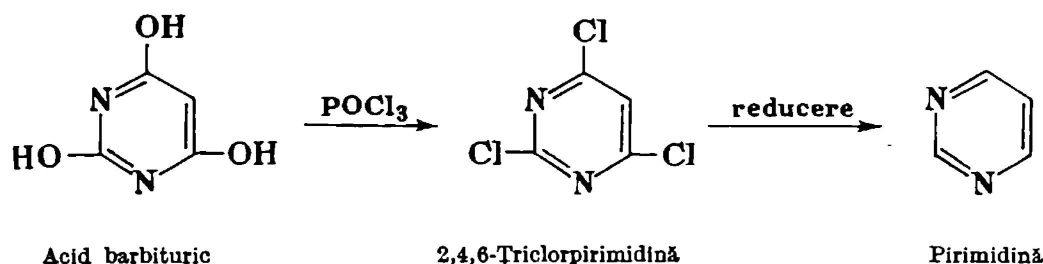
Pirimidină
(1,3-diazină)



Pirazină
(1,4-diazină)

Pirimidina sau *1,3-diazina* este cea mai importantă diazină. Nucleul pirimidinic se întîlnește în multe produse naturale, dintre care se menționează vitamina B_1 și acizii nucleici. De asemenea, multe medicamente conțin nucleul pirimidinic în molecula lor.

Pirimidina se poate obţine pe cale de sinteză din unii derivaţi ai ei, ca de exemplu din acidul barbituric (2,4,6-trihidroxipirimidina) prin transformarea acestuia în 2,4,6-triclorpirimidină, care apoi se reduce (catalitic sau cu Zn):

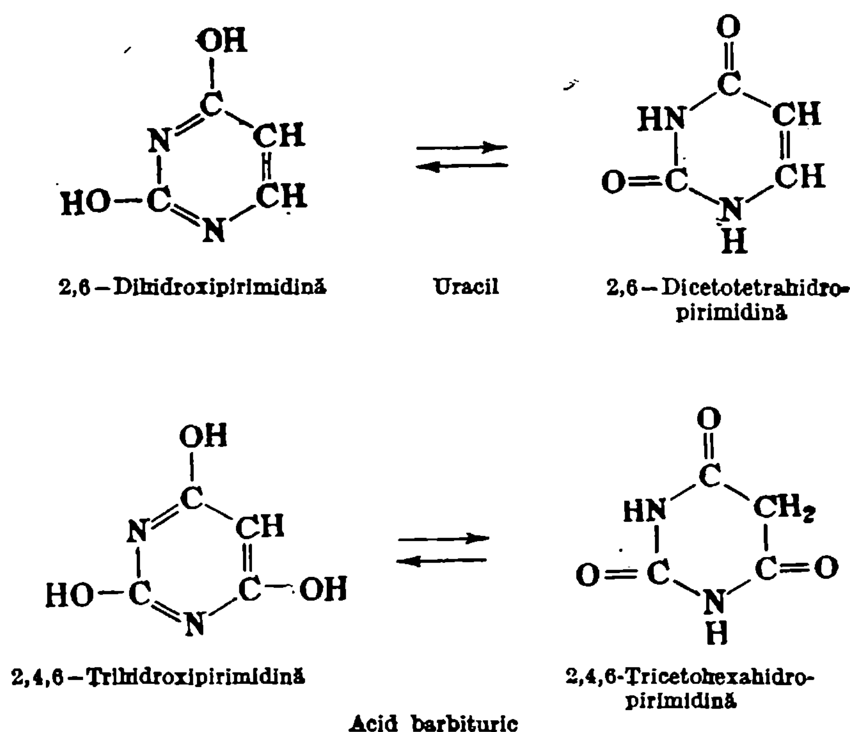


Pirimidina este o substanţă incoloră, cu p. t. 22,5°C, solubilă în apă. Ca şi piridina este rezistentă la oxidare; ea nu se poate nitra sau sulfona. (Derivaţii ei cu grupe —OH sau $—NH_2$, legate de nucleu în poziţiile 2, 4 şi 6, dau aceste reacţii.)

Faptul că la pirimidină substituţia electrofilă se produce anevoios se datoreşte caracterului electronegativ al atomilor de azot, care duce la o diminuare a densităţii de electroni la grupele CH, respectiv din nucleu.

Hidroxi-pirimidinele sînt substanţe volatile, solubile în apă.

Dintre hidroxi-pirimidine, mai importante sînt *uracilul* şi *acidul barbituric*. Deşi sînt cunoscute într-o singură formă, în reacţii se pot manifesta în una diu cele două forme tautomere (lactimică sau lactamică):



Acidul barbituric (*2,4,6-trihidroxipirimidina* sau *2,4,6-tricetohexa-hidropirimidina*) nu se găsește liber în natură, dar se poate obține prin numeroase sinteze. De obicei se prepară prin condensarea esterului malonic cu uree (în prezență de alcoxid de sodiu sau de magneziu) :

$$O{=}C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} H_5C_2OOC\diagdown \\ H_5C_2OOC\diagup \end{matrix}CH_2 \xrightarrow{(RONa)} OC\begin{matrix} \diagup NH-CO\diagdown \\ \diagdown NH-CO\diagup \end{matrix}CH_2 + 2C_2H_5OH$$

Uree — Ester malonic — Acid barbituric

Este deci o malonil-uree.

Acidul barbituric este o substanță cristalină, solubilă în apă caldă ; are proprietăți acide. Caracterul acid al acidului barbituric se datorește grupei $>CH_2$, care este reactivă, ca și în cazul acidului malonic. Atomii de hidrogen din această grupă pot fi înlocuiți cu ușurință. Derivații rezultați prin înlocuire atomilor de hidrogen din grupa metilen, cu alchili, au caracter acid mult mai puțin accentuat. Dintre derivații alchilați ai acidului barbituric se amintesc : acidul 5,5-dietilbarbituric, numit și *veronal* ; acidul 5-fenil-5-etilbarbituric, numit și *luminal* ; acidul ciclohexenilbarbituric, numit și *ciclobarbital* etc., valoroase medicamente hipnotice și sedative.

$$O{=}C\begin{matrix} \diagup NH-OC\diagdown \\ \diagdown NH-OC\diagup \end{matrix}C\begin{matrix} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix} \qquad O{=}C\begin{matrix} \diagup NH-OC\diagdown \\ \diagdown NH-OC\diagup \end{matrix}C\begin{matrix} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix} \qquad O{=}C\begin{matrix} \diagup NH-OC\diagdown \\ \diagdown NH-OC\diagup \end{matrix}C\begin{matrix} \diagup C_6H_9 \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix}$$

Veronal — Luminal — Ciclobarbital

Acidul barbituric se folosește la una din metodele de sinteza a acidului uric.

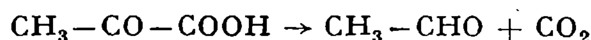
Vitamina B_1, numită și *aneurină* sau *tiamină*, este un component al complexului vitaminelor B. Ea a fost izolată întîi din tărîțe de cereale și din drojdie de bere. Ulterior a fost obținută pe diferite căi de sinteză. Ca structură, este alcătuită dintr-un component pirimidinic și un component tiazolic, uniți printr-o punte metilenică, CH_2 :

$$\begin{matrix} & CH & & & Cl^- & & \\ N & \diagup\!\!\diagdown & C & -CH_2- & \overset{+}{N} & — & C-CH_3 \\ | & & \| & & \| & & \| \\ H_2C-C & \diagdown N \diagup & C-NH_2 & & HC & \diagdown S \diagup & C-CH_2-CH_2OH \end{matrix}$$

Vitamina B_1 (clorhidrat)

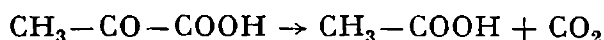
Vitamina B_1 are un rol important în organismul animal. Esterul ei cu acidul pirofosforit reprezintă coenzima *cocarboxilaza*, care intervine în metabolismul hidraților de carbon (v. „Fermentația alcoolică").

În prezența cocarboxilazei, acidul piruvic este transformat, de enzima *carboxilază*, în acetaldehidă și bioxid de carbon :



$$CH_3-CO-COOH \rightarrow CH_3-CHO + CO_2$$

iar de enzima *oxidaza piruvică*, în acid acetic și bioxid de carbon :

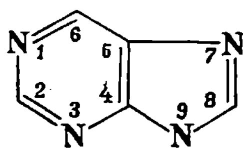


$$CH_3-CO-COOH \rightarrow CH_3-COOH + CO_2$$

Organismul animal nu conține carboxilază, dar conține *oxidaza piruvică*. De aceea, lipsa vitaminei B_1 în organism produce o creștere a concentrației acidului piruvic ; ca urmare au loc tulburări în funcționarea normală a anumitor procese din celule, mai ales cele ale sistemului nervos, care se manifestă la om prin oboseală, tulburări ale nervilor sensibili și motori, paralizii și chiar moartea. Îmbolnăvirile produse din cauza lipsei vitaminei B_1 (boala beri-beri) sînt mult răspîndite în Orient, unde populația se hrănește cu orez decorticat.

GRUPA PURINEI

Purina este un compus biciclic alcătuit dintr-un nucleu pirimidinic condensat cu un nucleu imidazolic.



Purina

Ea există în natură sub forma unei glicozide. Se obține însă pe cale de sinteză.

Este o substanță cristalină, solubilă în apă.

Derivații ei, *purinele*, formează o grupă de combinații foarte răspîndite în regnul vegetal și chiar în organismul unor animale.

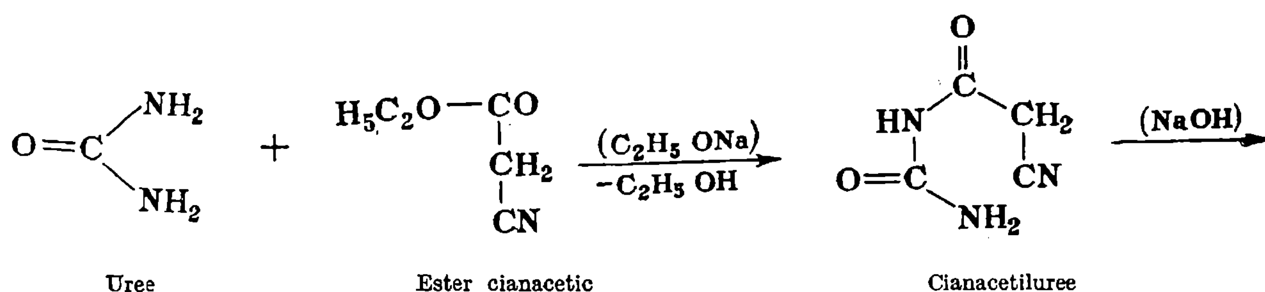
Acidul uric, adică *2,6,8-trihidroxipurina* sau *2,6,8-tricetohexahidropurina*, care pe lîngă uree, este cel mai important produs azotat al metabolismului vital, are o structură asemănătoare cu purina.

Acidul uric se găsește în cantități foarte mici în corpul omenesc și al mamiferelor. Creșterea cantității de acid uric în organism produce îmbol-

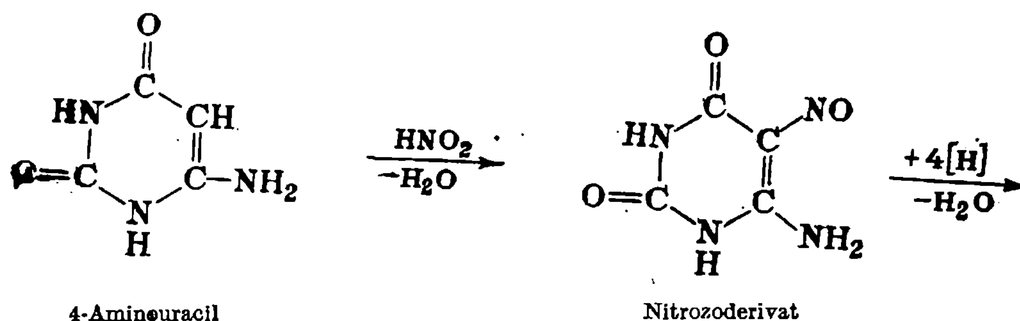
năviri. Astfel, depunerile de acid uric pe încheieturi produc guta; calculii (pietrele) renali sînt formați aproape exclusiv din acid uric, respectiv din sărurile lui.

Cantități mari de acid uric se formează ca produs de dezagregare a proteinelor în organismul reptilelor și păsărilor. El se elimină din corp prin excremente, o dată cu ureea. Astfel, quano-ul (depuneri de excremente de păsări pe malul oceanului în America de Sud) este foarte bogat în acid uric și poate fi folosit ca materie primă pentru extragerea lui.

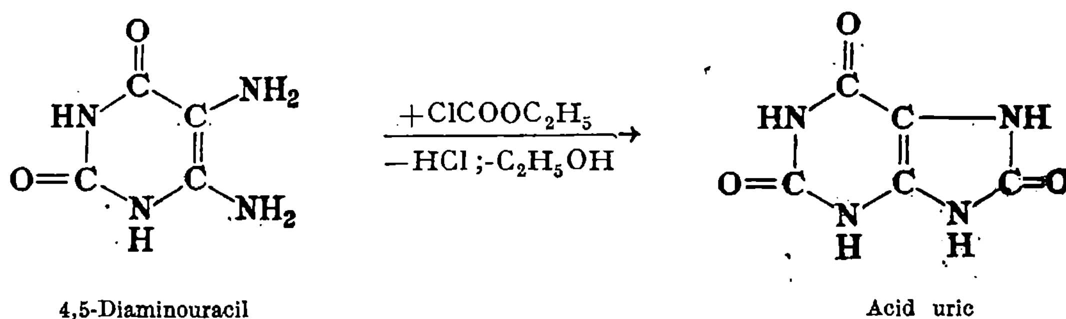
Dintre sintezele acidului uric, mai importantă este *sinteza W. Traube* (1900), prin condensarea ureei cu esterul acidului cianacetic; cianacetilureea rezultată este ciclizată, sub acțiunea hidroxidului de sodiu, în 4-aminouracil, care este apoi transformat — prin intermediul nitrozoderivatului — în 4,5-diaminouracil. Acesta — condensat cu cloroformiat de etil — dă acidul uric:



Uree Ester cianacetic Cianacetiluree

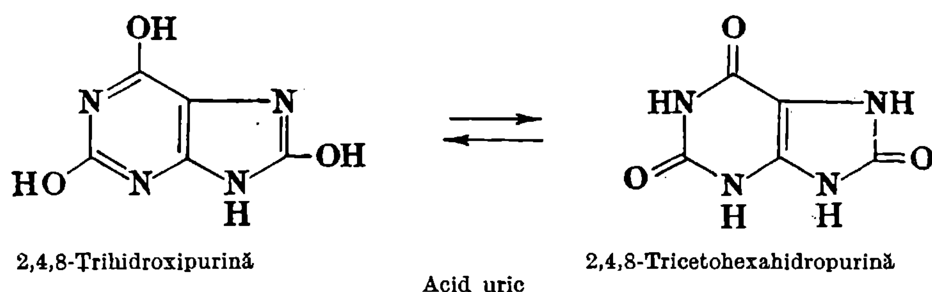


4-Aminouracil Nitrozoderivat



4,5-Diaminouracil Acid uric

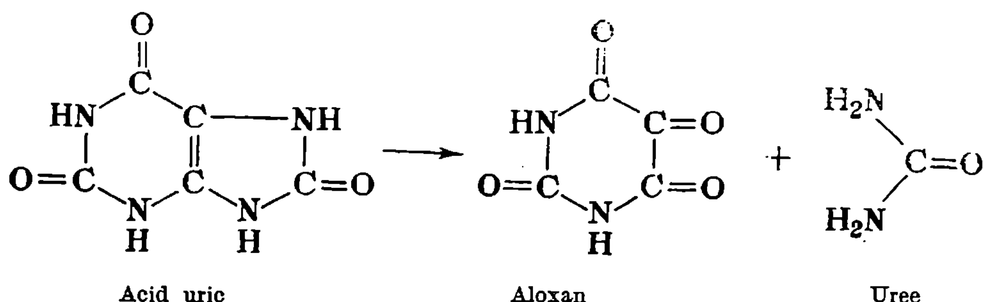
Ca şi hidroxi-pirimidinele, acidul uric se manifestă în reacţie sub una din cele două forme tautomere :



2,4,8-Trihidroxipurină — Acid uric — 2,4,8-Tricetohexahidropurină

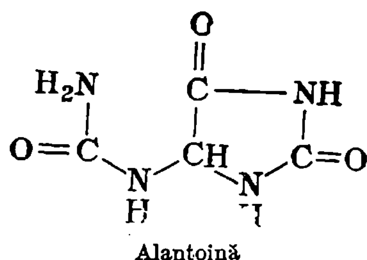
Acidul uric este o substanţă incoloră, cristalizată, greu solubilă în apă ; are proprietăţi slab acide. Formează două serii de săruri (prin înlocuirea unuia sau a doi atomi de hidrogen cu un metal). Uraţii neutri alcalini sînt mai solubili decît uraţii acizi.

În soluţie acidă, acidul uric este atacat de oxidanţi. Astfel, acidul azotic îl oxidează la *aloxan* :



Acid uric — Aloxan — Uree

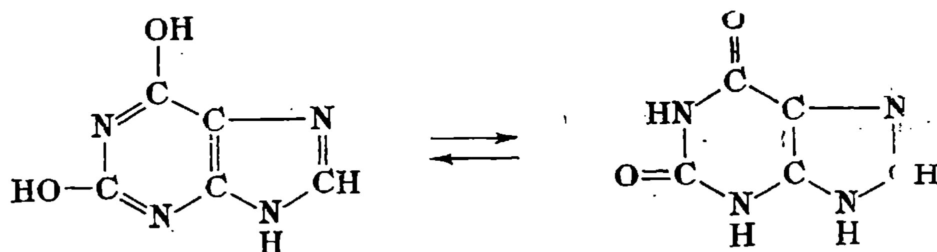
Se observă că, în aceste condiţii de oxidare, nucleul pirimidinic s-a menţinut. În mediu neutru sau alcalin, însă, permanganatul de potasiu atacă nucleul pirimidinic şi îl menţine pe cel imidazolic ; rezultă *alantoina* :



Alantoină

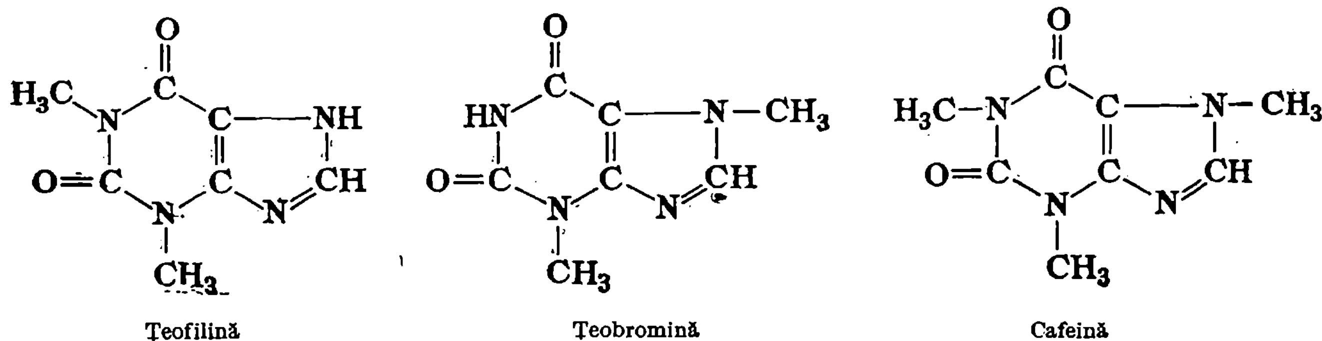
Formarea aloxanului şi a alantoinei constituie o dovadă a structurii acidului uric.

Xantina, adică *2,6-dihidroxipurina* sau *2,6-dicetotetrahidropurina* poate reacționa după una dintre formele tautomere :



Ea apare în cantități mici în organismul vegetal; se mai găsește în sînge, în ficat etc. Xantina este o pulbere incoloră, cristalină, greu solubilă în apă. Are proprietăți slab bazice; poate să formeze săruri cu acidul clorhidric sau cu acidul azotic. De asemenea formează săruri cu metalele alcaline. Datorită colorației galbene pe care o dă cu acidul azotic, i s-a dat numele de xantină ((„*xantos*" = galben). Prin oxidare trece în aloxan și uree.

Importante sînt xantinele metilate la atomul de azot.



Teofilina, adică *1,3-dimetilxantina,* se găsește în frunze de ceai. Este o substanță cristalină, incoloră, ușor solubilă în apă. Are acțiune diuretică.

Teobromina, adică *3,7-dimetilxantina,* se găsește în boabele de cacao (în proporție pînă la 2%), din care se extrage. Se obține și prin sinteză, prin metilarea sării de plumb a xantinei.

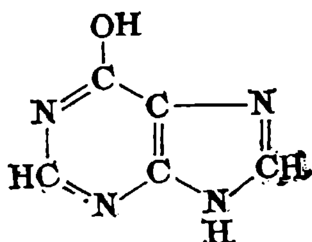
Teobromina este o substanță amăruie la gust, solubilă numai în apă fierbinte, din care cauză se preferă folosirea sărurilor ei, care sînt mai solubile. Teobromina este folosită în medicină ca diuretic.

Cafeina, adică *1,3,7-trimetilxantina,* este cel mai important reprezentant al purinelor. Boabele de cafea conțin pînă la 1,5% cafeină, iar frunzele de ceai uscate conțin pînă la 5% cafeină. Se mai găsește în fructul de cola și în cacao. Cafeina se extrage din ceai și din cafea. Ea se poate

prepara şi pe cale de sinteză, fie prin metilarea xantinei sau a teobrominei, fie folosind acidul uric, care este trecut în cafeină.

Cafeina este o substanţă care cristalizează cu o moleculă de apă; are gust amărui şi se dizolvă în apă fierbinte. Datorită acţiunii ei excitante asupra inimii, este folosită în medicină; acţiunea ei diuretică este mai slabă decît a teofilinei şi teobrominei.

Hipoxantina este un alt derivat hidroxilic al purinei, şi anume *6-hidroxipurina.*

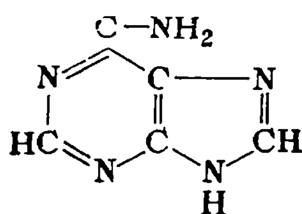


Hipoxantină

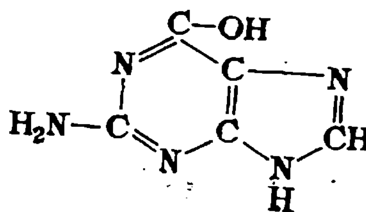
Se găseşte răspîndită în regnul vegetal şi animal, fiind un component al acizilor nucleici, prin a căror hidroliză se poate obţine. Se mai poate prepara din adenină, fie prin acţiunea acidului azotos, fie pe cale enzimatică.

Hipoxantina este puţin solubilă în apă; prin încălzire se descompune fără topire. Cu acizi minerali, cum şi cu metalele alcaline formează săruri.

Adenina şi **guanina** sînt aminopurine. Ele însoţesc hipoxantina la formarea acizilor nucleici, din care cauză se mai numesc *baze purinice.* Se pot obţine prin hidroliza acizilor nucleici.



Adenină



Guanină

Adenina, sau *6-aminopurina,* se găseşte în ceai, în sfeclă, în ciuperci, mai ales în drojdie de bere, cum şi în diferite organe animale, în guano etc. Este o substanţă cristalină, puţin solubilă în apă, care se topeşte cu descompunere. Cu acizii minerali formează săruri.

Guanina, sau *2-amino-6-hidroxipurina,* este un însoţitor al adeninei în multe plante şi organe animale. Cantităţi mari se găsesc în solzii şi pielea peştilor şi reptilelor. Are proprietăţi asemănătoare adeninei.

Acizii nucleici sînt compuşi macromoleculari cu structură complexă şi mase moleculare cuprinse între cîteva zeci de mii şi milioane. Sînt componenţii nucleoproteidelor, compuşi de importanţă biologică, existenţi în celulele vii (animale, vegetale sau ale microorganismelor). După provenienţa lor, respectiv după materialele din care au fost extrase, acizii

nucleici erau considerați de două tipuri : *acizi timonucleici* (acizi nucleici din timus sau acizi nucleici animali) și *acizi zimonucleici* (acizi nucleici din drojdie sau acizi nucleici vegetali). Întrucît s-a constatat că deosebirea dintre ei constă în natura componentului glucidic (acizii timonucleici conțin în molecula lor dezoxi-D-riboza, iar acizii zimonucleici conțin D-riboza), denumirile lor au fost înlocuite cu denumirile de *acizi dezoxiribonucleici*, prescurtat (ADN), și *acizi ribonucleici*, prescurtat (ARN). Cercetări ulterioare au dovedit, însă, că aceste două tipuri de acizi nucleici sînt prezente în toate organismele vii (și nu exclusiv în celule vegetale, respectiv celule animale), avînd rol important în desfășurarea proceselor vitale normale și patologice : acizii dezoxiribonucleici sînt substanțele de bază în aparatul genetic, care asigură ereditatea și variabilitatea, pe cînd acizii ribonucleici au mai mult rol funcțional legat de sinteza proteinelor.

Prin hidroliză totală (cu acizi minerali), acizii nucleici dau un amestec de baze organice (baze purinice și pirimidinice), o pentoză (riboza sau dezoxiriboza) și acid fosforic ; prin hidroliză blîndă, cu soluție de amoniac diluată, se obțin mononucleotide, unități formate din cîte o singură moleculă din cei trei componenți. De aici rezultă că acizii nucleici sînt *polinucleotide*. Un produs intermediar de hidroliză (cu soluție concentrată de amoniac) este amestecul de acid fosforic și nucleozidă (format din bază organică și pentoză). Această degradare hidrolitică :

acizi nucleici→mononucleotide→nucleozide+acid fosforic
↓
baza purinice sau pirimidinice+riboză sau desoxiriboză

Are loc și în timpul digestiei (hidroliză enzimatică).

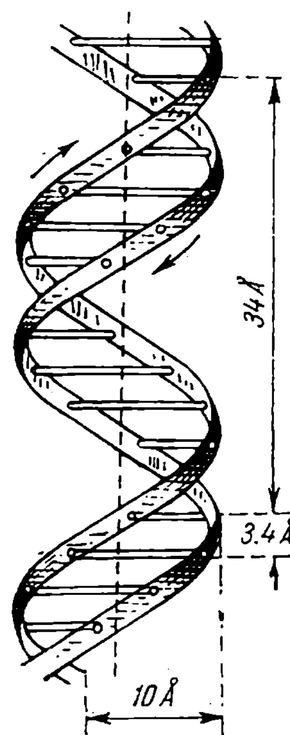


Fig. 90. Structura bicatenară dublu-elicoidală a ADN.

Spiralele reprezintă cele două catene glucido-fosforice care se răsucesc una în jurul alteia, iar liniile orizontale, bazele azotate îndreptate spre interior, perpendicular pe ax și legate între ele prin punți de hidrogen.

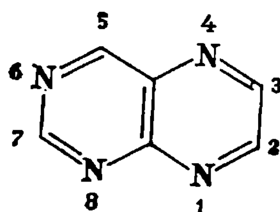
În macromoleculele acizilor nucleici există o alternanţă regulată între mononucleotidele purinice şi mononucleotidele pirimidinice, legătura dintre ele fiind realizată prin legături fosfodiesterice.

O deosebire între catenele acizilor ribonucleici şi dezoxiribonucleici constă în lungimea lor : acidul dezoxiribonucleic are catena mult mai mare decît acidul ribonucleic.

Studii structurale recente au arătat că molecula acizilor dezoxiribonucleici este alcătuită din două catene, aşezate faţă în faţă şi unite între ele prin legături de hidrogen, formînd o dublă spirală coaxială; bazele cu azot sînt aşezate în spre interior, perpendicular pe axă, pe cînd pentoza şi acidul fosforic formează scheletul extern al moleculei (fig. 90).

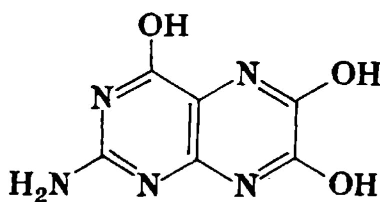
GRUPA PTERINEI

Prin pterine se înţeleg substanţe derivate de la *pteridină*, un compus biciclic format dintr-un ciclu pirimidinic condensat cu un ciclu pirazinic :

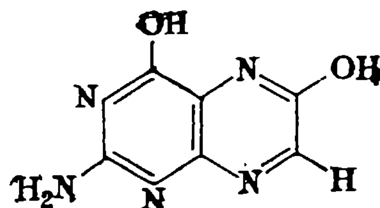


Pteridină

Este o substanţă solidă, de culoare galbenă, uşor solubilă în apă. Dintre derivaţii ei, mai importanţi sînt *leucopterina* şi *xantopterina* :



Leucopterină



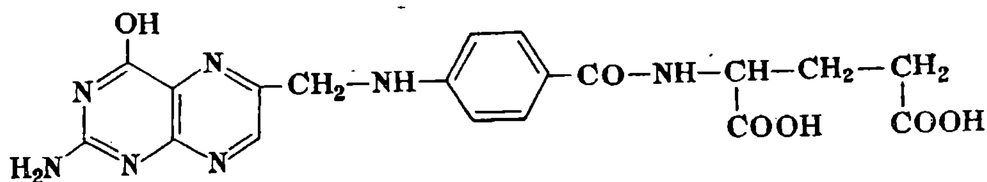
Xantopterină

Leucopterina este pigmentul alb de pe aripile fluturelui alb, iar *xantopterina* este pigmentul galben de pe aripile fluturelui galben. Constituţia lor a fost dovedită pe cale de sinteză.

Ciclul pteridinic a fost găsit şi în structura moleculei *acidului folic.* Acesta a fost izolat mai întîi din extractul de ficat; ulterior s-a reuşit obţinerea lui din frunze de spanac, cu ajutorul unor bacterii (*Lactobacillus casei*, *Streptococcus lactis* etc.). Acidul folic face parte din complexul

vitaminei B. El este necesar producerii globulelor roşii ale sîngelui. De aceea este folosit, în combinaţie cu vitamina B_{12}, ca medicament contra anemiei pernicioase. Pentru unele vietăţi inferioare (bacterii) este un stimulator de creştere.

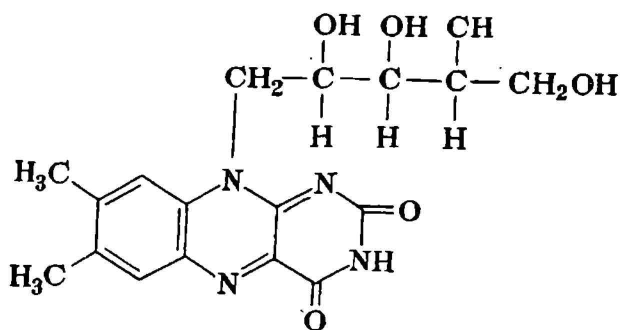
Molecula acidului folic este alcătuită din trei componenţi : un nucleu de pteridină, un rest de acid *p*-aminobenzoic şi un rest de acid glutamic ; acidul folic este deci un *acid pteroilglutamic* :



Acid folic

Acidul folic este o substanţă cristalizată, de culoare galbenă, aproape insolubilă în apă şi dizolvanţi organici.

Riboflavina (*vitamina B_2*) conţine în structura ei un sistem triciclic, *izoaloxazina* (*flavina*), care este tautomer cu *aloxazina* (*2,4-dihidroxibenzopteridina*) ; de atomul de azot din poziţia 9 al nucleului izoaloxazinic este legat atomul C_1 al pentitei D-ribita. Prin urmare, riboflavina este *6,7-dimetil-9-(D-1'-ribitil)-flavină* :



Riboflavină

Riboflavina este un important factor de creştere pentru multe animale şi microorganisme.

PARTEA A ŞAPTEA

ALCALOIZI

Deşi acţiunea fiziologică a multor principii active din plante a fost cunoscută încă din cele mai vechi timpuri —de exemplu, se ştie că opiul a fost de mult utilizat de chinezi ca somnifer, — cercetarea chimică a alcaloizilor constituie încă o preocupare a multor chimişti organicieni.

Structura complicată a alcaloizilor a îngreuiat mult cercetarea lor; există încă alcaloizi cu structura imperfect cunoscută, sau chiar necunoscută. Din această cauză se obişnuieşte să se studieze alcaloizii — după caracterul bazic, provenienţă şi toxicitate — într-o singură clasă, deşi din punct de vedere structural, alcaloizii fac parte din clase diferite de substanţe.

Astăzi, noţiunea de alcaloizi se limitează la substanţe cu structuri complexe, heterociclice ce conţin azot, au caracter bazic şi sînt produse ale plantelor, au acţiune fiziologică caracteristică, mulţi alcaloizi fiind şi otrăvuri puternice.

Alcaloizii sînt foarte răspîndiţi în regnul vegetal, dar în mod neuniform. Bogate în alcaloizi sînt unele plante din familia *papaveraceelor* (mac, opiu etc.), *rubiaceelor* (copacul de chinină), *solanaceelor* (tutun, cartofi etc.). În aceste plante nu se găseşte o singură specie de alcaloid, ci mai multe, chiar pînă la 20, de obicei înrudite chimic.

Alcaloizii se pot găsi în toată planta; ei se formează în ţesuturi şi apoi se localizează în rădăcină, în fructe, în tulpină etc. În plante, alcaloizii nu se găsesc în stare liberă, ci sub formă de săruri ale acizilor vegetali obişnuiţi ca: acidul malic, acidul citric, acidul tartic etc., sau ale unor acizi specifici ca: acidul fumaric, acidul chelidonic, acidul chinic şi alţii. De obicei, în aceeaşi plantă se găsesc mai mulţi alcaloizi cu structură asemănătoare.

Conţinutul alcaloizilor în plante este variabil, fiind dependent de anumiţi factori: regiunea geografică, climă etc.

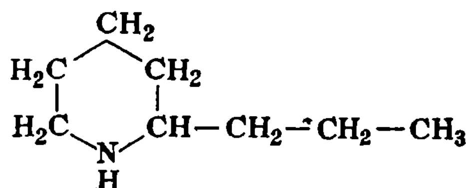
Plantele tăiate mărunt sînt tratate cu alcalii în vederea punerii în libertate a alcaloizilor din sărurile lor. Aceştia pot fi apoi separaţi, fie prin extracţie cu eter sau cloroform, fie prin distilare cu vapori de apă. Uneori, separarea se face prin trecerea alcaloidului într-o sare greu solubilă.

Cei mai mulţi alcaloizi sînt substanţe cristaline, greu solubile în apă, de obicei dextrogire. Cu acizii formează săruri solubile. Unii reactivi

caracteristici, ca: taninul, ferocianura de potasiu, acidul picric, acidul fosfowolframic, acidul fosfomolibdenic, soluția de iodură de potasiu etc. precipită alcaloizii din soluțiile lor.

După natura heterociclului conținut în molecula alcaloizilor se deosebesc mai multe subclase: alcaloizi de tipul piridinei și piperidinei, cei de tipul chinolinei, izochinolinei etc., cei de tipul pirimidinei etc., apoi alcaloizi cu sisteme ciclice condendate, cum sînt cei cu nuclee pirolidinice și piperidinice condensate etc.

(+)-**Coniina,** $C_8H_{17}N$, este unul dintre alcaloizii care se găsesc în cucută (*Conium maculatum*). Ca structură, coniina este un derivat al piperidinei, și anume este *α-propilpiperidină.*



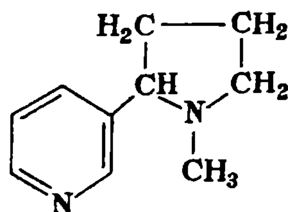
Coniină

Coniina este un lichid incolor, greu solubil în apă, solubil în alcool. Se caracterizează printr-o toxicitate accentuată asupra organismului, care se manifestă prin paralizarea nervilor motori și ai mușchilor. Cantități mari provoacă moartea prin paralizarea centrilor respiratorii.

(—)-**Nicotina,** $C_{10}H_{14}N_2$, se găsește în special în frunzele de tutun (*Nicotiana tabacum*) sub formă de săruri ale acizilor citric sau malic. Fiind volatilă, separarea ei, după alcalinizarea soluției apoase, se face prin distilare cu vapori de apă și extragere cu un dizolvant.

Ca structură, nicotina este α-(β'-*piridil*)-*N-metilpirolidină,* adică conține un nucleu pirolic hidrogenat (pirolidinic), metilat la atomul de azot, și un nucleu piridinic, legat la C_2 cu nucleul pirolidinic.

Nicotina naturală este levogiră; sărurile sale sînt dextrogire.



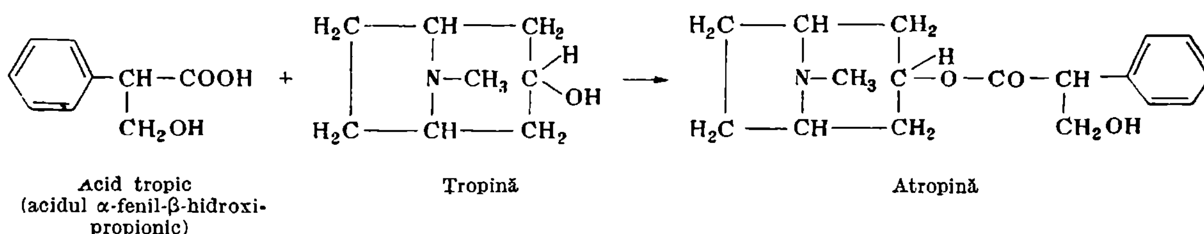
Nicotina

Nicotina este un ulei incolor cu miros displăcut, foarte solubilă în apă și dizolvanți organici. La aer se închide la culoare. În cantități mici, nicotina este un excitant al nervilor centrali și periferici; în cantități

mari este toxică, mai ales izomerul levogir (are acţiune paralizantă asupra sistemului nervos). Extractele de nicotină se folosesc drept insecticid.

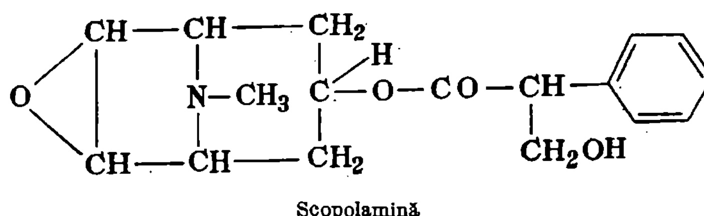
(—)-**Atropina**, $C_{17}H_{23}O_3N$, se găseşte în specii de solanacee. cum sînt mătrăguna (*Atropa belladona*), laurul porcesc (*Datura stramomium*). În molecula ei se găseşte un nucleu pirolidinic.

Prin tratarea atropinei cu acid clorhidric sau cu hidroxid de sodiu se produce o hidroliză, cu formarea unui amino-alcool, *tropina*, şi a unui hidroxi-acid aromatic, *acidul* (±)-*tropic*. Reacţia este reversibilă. Prin urmare, atropina este un ester al acidului (±)-tropic cu tropina :



Atropina are o acţiune fiziologică caracteristică : în cantităţi mici, provoacă o dilatare a pupilei ochiului ; în doze mari este foarte toxică, deoarece poate acţiona asupra sistemului nervos central, paralizîndu-l.

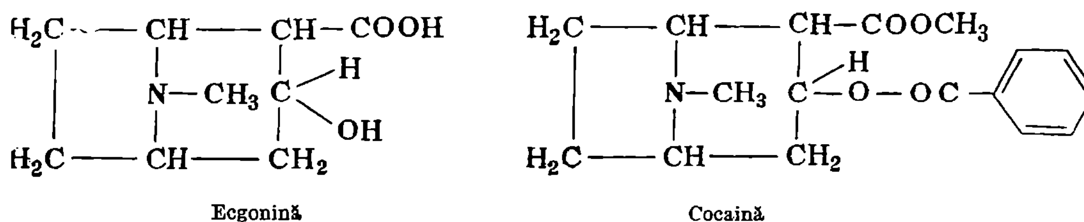
Scopolamina, $C_{17}H_{21}O_4N$, se aseamănă structural cu atropina ; conţine însă mai puţin doi atomi de hidrogen şi în plus un atom de oxigen, care formează un fel de punte eterică.



Scopolamină

Scopolamina se foloseşte în medicină drept calmant şi narcotic slab.

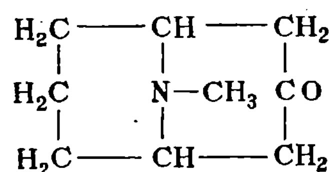
(—)-**Cocaina**, $C_{17}H_{21}O_4N$, este alcaloidul extras dintr-un arbust din America de Sud (*Erythroxyloncoca*). Conţine în moleculă un nucleu piperidinic condensat cu un nucleu pirolidinic. Prin hidroliză (acidă sau alcalină) este scindat în ecgonină, acid benzoic şi metanol. Este deci un ester dublu :



Cocaina este o substanţă cristalină, solubilă în alcool ; este levogiră. În cantităţi mici, cocaina este un stimulent. Organismul se obişnuieşte însă

ușor cu cocaina, din care cauză acest alcaloid este folosit ca stupefiant (*cocainomanie*). În cantități mari, cocaina este toxică (produce paralizia sistemului nervos central). În medicină este folosită mult drept anestezic local. (Ea are o acțiune paralizantă asupra nervilor periferici.)

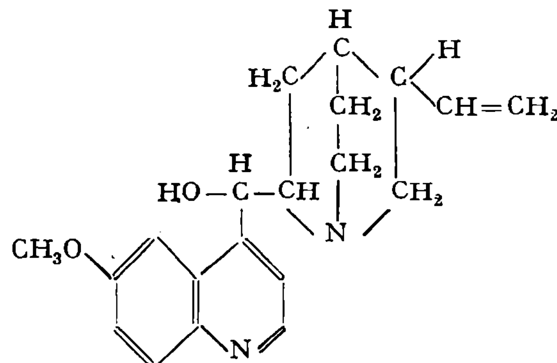
Pseudopelletierina sau *N-metilgranatonina*, $C_9H_{15}ON$, un alcaloid din scoarța rădăcinii de rodiu (*Punica granatum*), are molecula alcătuită din două cicluri piperidinice:



Pseudopelletierină

Pseudopelletierina este o bază puternică, optic inactivă.

(—)-**Chinina**, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, împreună cu (+)-**cinconina**, sînt foarte răspîndite în coaja arborelui de chinină, din care se extrag. Chinina este o substanță cristalizată, cu gust amar, puțin solubilă în apă, dar solubilă în alcool. Cristalizează cu trei molecule de apă. Soluția alcoolică de chinină este levogiră.



Chinină

După cum se observă din formulă, chinina conține în moleculă două sisteme ciclice diferite: un ciclu chinolinic și un sistem biciclic nearomatic, așa numitul „rest chinuclidinic". Fiind o bază slabă, chinina poate forma săruri cu acizii minerali. Soluțiile sărurilor de chinină dau fluorescență albastră, după care se și recunosc.

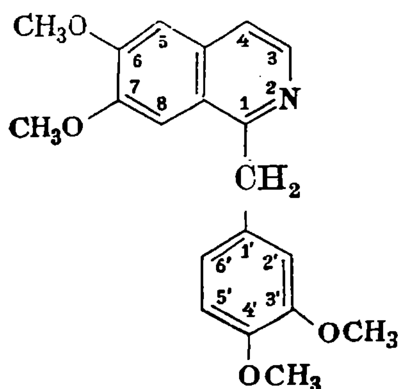
Dacă se tratează o soluție de chinină cu apă de clor și apoi cu amoniac în exces, se obține o colorație verde, comportare care deosebește chinina de cinconină.

O importantă proprietate a chiniei este acțiunea ei pentru combaterea malariei; se mai folosește și ca antipiretic (produce o scădere a temperaturii febrile a corpului omenesc). Cantități mici de chinină au acțiune excitantă asupra mușchilor.

(+)-**Cinconina**, $C_{19}H_{22}ON_2$, este o substanță cristalină, cu p.t. 264°C. Este insolubilă în apă și alcalii, solubilă în acizi, alcooli și cloroform. Are structură asemănătoare chiniei, cu deosebire că îi lipsește grupa metoxi (în poziția 6 a inelului chinolinic).

Cinconina are aceeași comportare, însă mai puțin pronunțată, decît chinina.

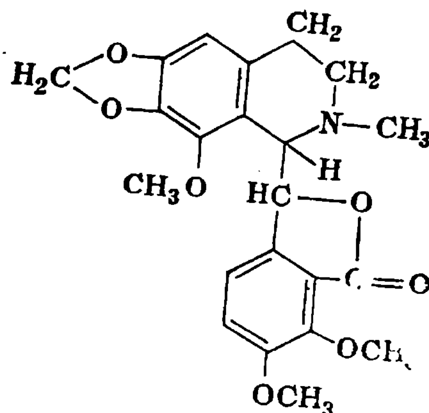
Papaverina, $C_{20}H_{21}O_4N$, este un alcaloid care se găsește în opiu. Cantități mari se obțin pe cale de sinteză. Papaverina este un derivat al 1-benzil-izochinolinei, și anume este *1-(3',4'-dimetoxibenzil)-6,7-dimetoxi-izochinolina* :



Papaverină

Ea este o substanță cristalizată, cu p.t. = 147°C, insolubilă în apă, solubilă în cloroform. Este optic inactivă. Are acțiune narcotică, similară morfinei, și acțiune paralizantă, similară codeinei, dar în măsură mai redusă. Importantă este acțiunea ei antispastică.

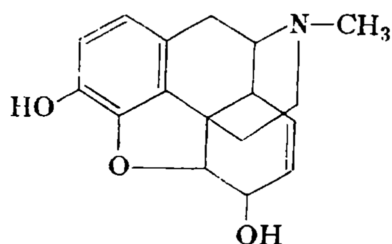
(—)-**Narcotina**, $C_{22}J_{23}O_7N$, unul din alcaloizii principali din opiu, face parte din clasa papaverinei. Structural, este un derivat al *1-benzil-1,2,3,4-tetrahidroizochinolinei*:



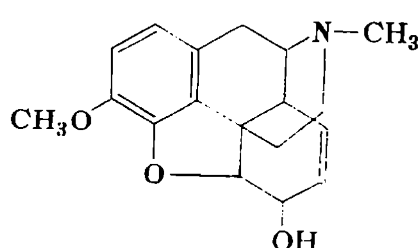
Narcotina

Narcotina are acțiune farmacologică mai slabă decît morfina.

(—) - **Morfina**, ca şi **codeina**, sînt alcaloizi extraşi de asemenea din opiu, formînd aşa numiţi „*alcaloizi morfinici*". Structura lor este asemănătoare, şi anume: morfina, $C_{17}H_{19}O_3N$, este o amină terţiară metilată la atomul de azot, care conţine şi două grupe hidroxil; codeina, $C_{18}H_{21}O_3N$, este un eter metilic al morfinei la grupa —OH fenolică:



Morfină

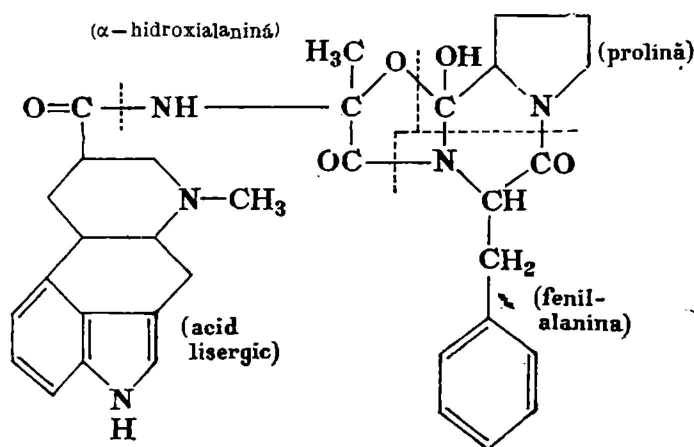


Codeină

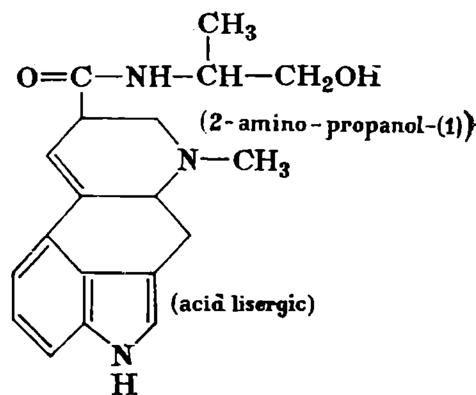
Morfina acţionează asupra sistemului nervos central, în cantităţi mici, drept calmant (efect analgezic); în cantităţi mari, drept narcotic puternic. Abuzul de morfină dăunează organismului care, se obişnuieşte uşor cu acest stupefiant (*morfinism*). Codeina nu are acţiune narcotică, iar efectul analgezic este slab.

Ambii alcaloizi au aplicaţii în medicină.

Ergotamina, $C_{33}H_{35}N_5O_5$, şi **ergobasina** (*ergometrina*), $C_{19}H_{23}N_3O_2$ sînt alcaloizi din ergot (*Secale carnutum*), care este sclerotul unei ciuperci parazite (*Claviceps purpurea*) ce creşte pe diferite graminee, dar mai ales pe secară. Ergotul conţine un număr mare de alcaloizi, care toţi dau, prin hidroliză, *acid lisergic* (format din indol şi un ciclu chinolinic mult hidratat) alături de alţi compuşi. Astfel, ergotamina dă prin hidroliză acid (+)-lisergic, (—)-fenilalanină, (+)-prolină, cum şi α-hidroxialanina. Ergobasina conţine acid lisergic condensat cu 2-aminopropanol-(1):



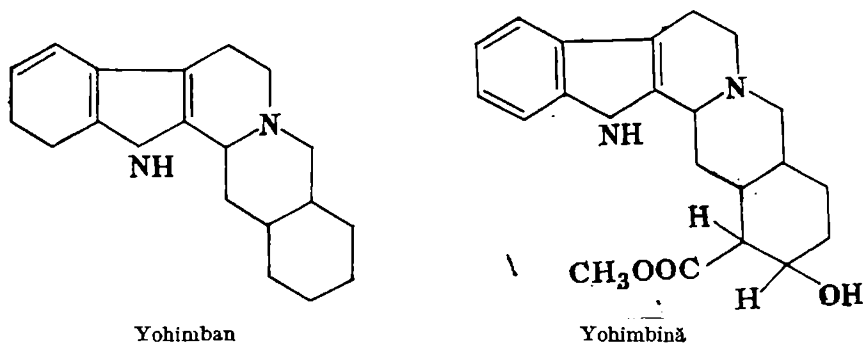
Ergotamină



Ergobasină

Alcaloizii menționați, ca de altfel și alți alcaloizi izolați din ergot, au puternică acțiune constrictoare asupra mușchilor uterului, din care cauză sînt folosiți în ginecologie.

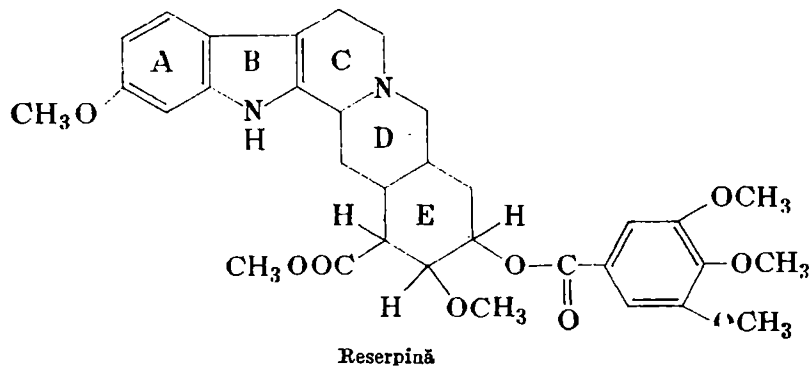
(+) - **Yohimbina,** $C_{21}H_{26}O_3N_2$, conține un nucleu pentaciclic cu doi atomi de azot, numit *yohimban.*



Yohimban Yohimbină

Yohimbina se extrage din coaja arborelui *Corynanthe yohimbé.* Are acțiune vasodilatoare și este folosit în medicina veterinară ca afrodisiac.

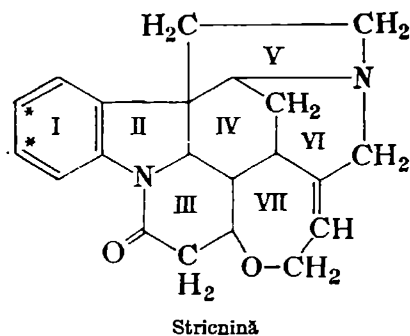
Reserpina, $C_{33}H_{40}O_9N_2$, un derivat al yohimbanului, se găsește în rădăcina unor arbuști din specia *Rauwolfia.*



Reserpină

Ea are acțiune asupra sistemului cardiovascular (reduce tensiunea arterială) și asupra sistemului nervos central (ca tranchilizant).

(—) - **Stricnina,** $C_{21}H_{22}O_2N_2$, este un alcaloid cu o structură foarte complicată, formată din șapte cicluri. I se atribuie următoarea formulă de structură :



Stricnină

Stricnina se extrage din frunzele şi fructele plantei *Strichnos nux vomica.* Este o substanţă puţin solubilă în apă, dar solubilă în cloroform şi alcool. Cu acidul cromic şi acid sulfuric concentrat dă o coloraţie albastră-violetă caracteristică.

Este o otravă foarte puternică care acţionează asupra sistemului nervos central producînd convulsii. În cantităţi mici este folosită în medicină ca tonic al organismului.

(—)-**Brucina**, $C_{23}H_{26}O_4N_2$, este o dimetoxistricnină, cele două grupe metoxi găsindu-se la ciclul aromatic I (în poziţiile notate). Este o substanţă cristalină, care cu acidul azotic dă o coloraţie roşie caracteristică. Brucina are aceeaşi acţiune fiziologică ca şi stricnina.

Atît stricnina cît şi brucina sînt folosite pentru scindarea unor acizi recemici în antipozi optici.

* * *

Studiul structurii alcaloizilor continuă să prezinte un domeniu deosebit de interesant pentru mulţi chimişti organicieni. Cercetările chimice în acest domeniu au dus la descoperirea şi experimentarea multor metode de sinteze şi analize chimice şi fizico-chimice, dintre cele mai avansate. Progresele apreciabile înregistrate în această direcţie, mai ales în ultimii ani, au făcut posibilă realizarea sintezelor, foarte complicate, ale alcaloizilor chinina (*R. B. Woodward* şi *W. von B. Doering*, 1944), morfina (*M. Gates* şi *G. Tschudi*, 1956), yohimbina (*E. von Tamelen* şi colab., 1958), reserpina (*R. B. Woodward* şi colab., 1956), citisina (*E. von Tamelen*, 1956), *E. Bohlmann* şi colab, 1956), sparteina (sintezele au fost realizate concomitent de mai mulţi cercetători : *V. Sorni*, 1948; *F. Galimovski*, 1948; *Clemo*, 1948; *N.J. Leonard*, 1950; *A. Anet*, *G. K. Hughes* şi *E. Ritchie*, 1950) etc.

BIBLIOGRAFIE

Becker, H., Einführung in die Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen. VEB, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1961.
Beral, E., *Zapan, M.*, Chimie anorganică. Ed. 3, Editura tehnică, Bucureşti, 1968.
Beyer, H., Lehrbuch der organischen Chemie. Ed. 9, S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1962.
Ciorănescu, E., Medicamente de sinteză, Ed. 2, Editura tehnică, Bucureşti, 1967.
Fieser, L. F., *Fieser, M.*, Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
Gould, E., Mechanism and Structure in Organic Chemistry. Holt, Rinehart and Winston, New York, 1960.
Grancea, I., *Şerban, S.*, Tehnologia chimizării metanului. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1966.
Grignard, V., Précis de chimie organique. Ed. 4, Masson et Cie, Paris, 1958.
Ingold, C., Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Cornell University Press, New York, 1953.
Jennings, K., Structura moleculară. Editura ştiinţifică, Bucureşti, 1967.
Karlson, P., Manual de biochimie. Ed. 5 (trad. din lb. germană), Editura Medicală, Bucureşti, 1967.
Karrer, P., Lehrbuch der organischen Chemie. Ed. 14, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963.
Kondratiev, V., Structura atomilor şi moleculelor (trad. din lb. rusă). Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1967.
Kunisch, J., *Döhring, L*, *Herrmann, G.*, Organische Chemie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1966.
Natta, G., *Pasquon, I.*, Trends in the Organic Chemical Industry, şi *Pasquon, I.*, General Petrochemistry. Giuffré Editore, Milano, 1963.
Neniţescu, C., Chimie generală. Ed. 2, Editura tehnică, Bucureşti, 1963.
Neniţescu, C., Chimie organică, vol. I, Ed. 6, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1966.
Neniţescu, C., Chimie organică, vol. II, Ed. 6, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1968.
Normant, H., Chimie organique. Masson et Cie., Paris, 1963.
Pauling, L., The Nature of the Chemical Bond. Ed. 3, Cornell University Press, London, 1960.
Roberts, J., Notes and Molecular Orbital Calculations. W. A. Benjamin, Inc., New York, 1962.
Ruf, H., Kleine Technologie des Erdöls. Birkhäuser Verlag, Basel, 1955.
Schell, H., Acizii nucleici, compoziţia, structura şi rolul lor biologic, din „Probleme actuale de chimie", vol. II, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1968.
Sykes, P., Initiation aux mécanismes réactionnels en chimie organique. Dunod, Paris, 1966.
Vântu, V., Tehnologie petrochimică. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1964.
Vogel, A., Practical Organic Chemistry. Ed. 3, Longmans, London, 1959.
Wheland, G., Advanced Organic Chemistry. Ed. 3, John Wiley and Sons, Interscience, New York, 1960.
Wilemart, A., *Chaux, R.*, Les grandes fonctions de la chimie organique. Dunod, Paris, 1958.
* * * Hydrocarbon Processing, Gulf Publishing Company, Houston, 1967.
* * * International Encyclopedia of Chemical Science. D. Van Nostrand Company, Inc. New York, 1964.
* * * Manualul inginerului chimist, vol. I şi II. Editura tehnică, Bucureşti, 1951 şi 1952.
* * * Revista de chimie, M.I.Ch. şi C.N.I.T., Bucureşti, 1960—1968.

INDEX ALFABETIC

A

B

E

F

G

I

K

L

M.

N.

U

V

Redactor : ing. EMILIA MURGU
Tehnoredactor : THEODOR IVAN
Coperta : ȘTEFAN PÂRÂU

Dat la cules 08.04.1969. Bun de tipar 27.09.1969. Apărut 1969. Hîrtie pentru tipar înalt tip B de 63 g/m², 700×1000/16. Coli editoriale 46,64. Coli de tipar 45,75. A 6170/1969. C. Z. pentru bibliotecile mari 547. C. Z. pentru bibliotecile mici 547

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Informația"
București

LEI 28

EDITURA TEHNICĂ